

QC

A613

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fort-
geführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 403. Band

Kuratorium:

F. Paschen M. Planck R. Pohl
A. Sommerfeld M. Wien

Unter Mitwirkung
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.
M. PLANCK, Berlin

Mit einem Bildnis von Emil Warburg†



LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Im Jahre 1931 erscheinen die Bände 8, 9, 10 u. 11 mit je 8 Hefen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 28.— zuzüglich Rm. 1.60 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 2.— für das Ausland. Redaktionsschluß am 27. Oktober 1931.

Inhalt

	Seite
Emil Warburg†, Nachruf von E. Grüneisen. (Mit einem Bildnis)	521
Gustav Schwenker-Heidelberg, Über eine wesentliche Verfeinerung der Oberflächenspannungsmessung nach der Bügelmethode und über die Oberflächenspannung verdünnter Salzlösungen. (Mit 15 Figuren)	525
Ernst Mütter-Königsberg, Experimentelle Untersuchungen über Diffusion von Flüssigkeiten. (Mit 20 Figuren)	558
Werner Kleen-Hamburg, Über den Durchgang der Elektrizität durch metallische Haardrähte. (Mit 15 Figuren)	579
Max Trautz und Ernst Gabriel-Heidelberg, Die Reibung, Wärmeleitung und Diffusion in Gasmischungen. XX. Die Reibung des Stickoxyds NO und seiner Mischung mit N ₂	606
J. Laß und E. Rupp-Berlin-Reinickendorf, Elektronenbeugung an Zinkeinkristallen. (Mit 3 Figuren)	611
V. Petřilka-Prag, Über den Zusammenhang zwischen den optischen und piezoelektrischen Eigenschaften der schwingenden Quarzplatten. (Mit 14 Figuren)	623
James A. Beattie und Walter L. Edel-Cambridge, Mass., USA., Über Messungen mit der Kolbendruckwaage. I. Der Einfluß des Druckes auf die Waagenkonstante. (Mit 4 Figuren)	633
Heinz Kiessig-Berlin-Charlottenburg, Bemerkungen zu einer Arbeit von H. W. Edwards über Totalreflexion von Röntgenstrahlen	645
Otto Gaertner-Bad Godesberg a. Rh., Berichtigung	648

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn **Geh.-Rat Prof. Dr. E. Grüneisen, Marburg/L., Mainzer Gasse 33**, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Abhandlungen ist die Mitteilung beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes genau anzugeben, wo sie hingehören.

Bei den **Zitaten** wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, welches jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

3
6
8
t
r
a
a
t
s
n
-
e
l-
st
t.
t-
t.
n
l-
n
u
el
a-

A

MA

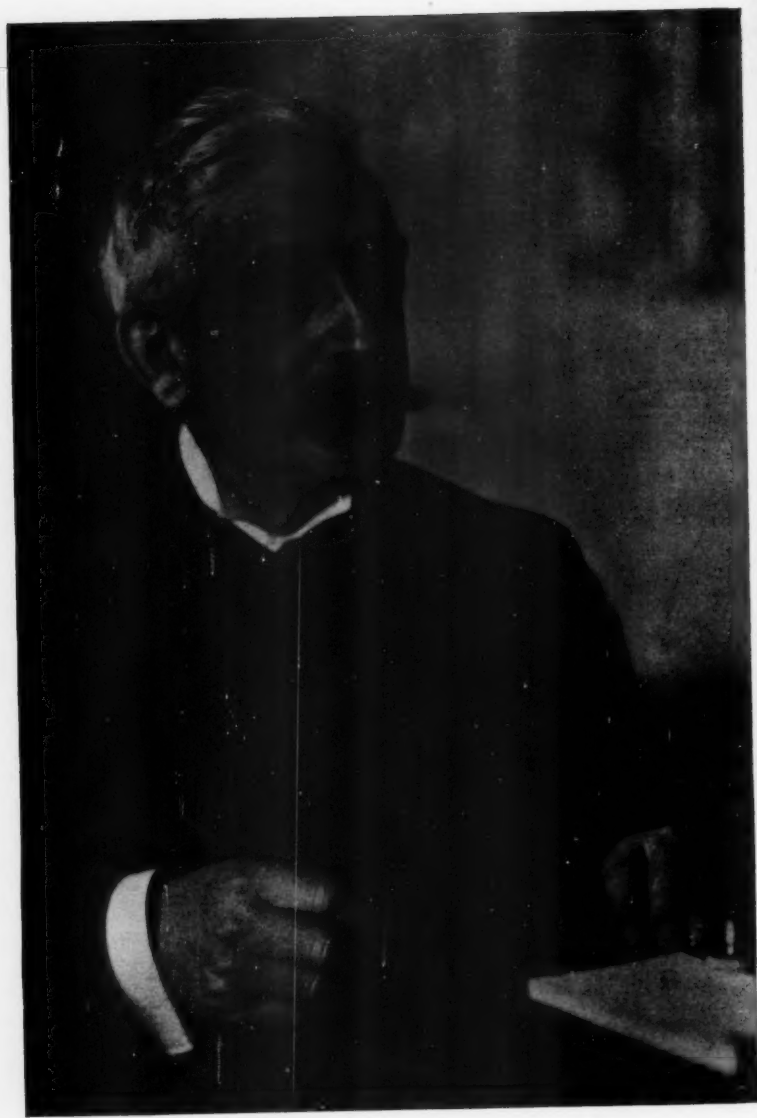
A N DIE HERREN MITARBEITER!

Die Zahl der in den letzten beiden Jahren bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten hat sich bedeutend vermehrt. Für die „Annalen“ ist dies sehr erfreulich und Redaktion und Verlag sind den Herren Mitarbeitern dafür dankbar. Der Zustrom von Arbeiten hat aber zur Zeit den Nachteil, daß der zur Verfügung stehende Raum nicht mehr ausreicht, obgleich in diesem wie im vorangegangenen Jahre 4 Bände statt der bisher üblichen 3 veröffentlicht worden sind. Eine weitere Umfangsvermehrung der Bandzahl oder die Einfügung von Ergänzungsheften ist in der jetzigen schweren Wirtschaftslage nicht möglich, da die Etats der Bibliotheken durchgehend stark gekürzt sind und auch der private Abonnent seine Einnahmen zurückgehen sieht. Abbestellungen und Anfragen über die künftige Preisgestaltung machen Sparmaßnahmen in dieser Richtung notwendig.

Die Redaktion bittet daher die Herren Mitarbeiter, bei der Abfassung ihrer Arbeiten auf größte Kürzung der Darstellung bedacht zu sein und sich auch bei den Abbildungen größte Beschränkung aufzuerlegen. Nur wenn unserer Bitte entsprochen wird, ist es möglich, von der Zurückweisung guter Arbeiten absehen zu können und so das Interesse der physikalischen Wissenschaft, unserer Leser, wie unserer Mitarbeiter zu wahren.

**Redaktion und Verlag der
„Annalen der Physik“**

MARBURG, BERLIN, LEIPZIG
November 1931



E. Haeckel

A

5.

bei
Phy
die
die
Phy
zu

Zu
stu
in
um
me
La
ha
fra
ord
den
Rö
übe
Die
sei
sei
vor

Fa
K
me
ab
die
19
kal

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, 1931, BAND 11, HEFT 5

Emil Warburg†

Am 28. Juli dieses Jahres starb auf dem Gute Grunau bei Bayreuth Emil Warburg, der Altmeister der deutschen Physiker, im 86. Jahre seines Lebens. Da ziemt es auch an dieser Stelle kurz zurückzuschauen auf das Leben und Wirken dieses Mannes, der ein bedeutsames Stück Geschichte der Physik mitdurchlebt und so manchen wirkungsvollen Anstoß zu ihrer Fortentwicklung gegeben hat.

Warburg ist am 9. März 1846 in Altona a. d. E. geboren. Zunächst in einer kaufmännischen Schule, dann durch Privatstunden vorbereitet, besuchte er von Tertia ab das Christianeum in Altona. Im Jahre 1863 ging Warburg nach Heidelberg um Chemie zu studieren, wandte sich aber nach einigen Semestern ganz der Physik zu und trat in das Magnussche Laboratorium in Berlin ein. Hier promovierte er 1867, habilitierte sich 1870. Schon 1872, nachdem er am deutsch-französischen Kriege teilgenommen, wurde er mit dem Extraordinariat in Straßburg betraut. Hier traf er Kundt wieder, der ihm von Berlin her befreundet war, und trat auch zu Röntgen in freundschaftliche Beziehungen. Aber schon 1876 übernahm Warburg das Ordinariat für Physik in Freiburg i. Br. Die zwei Jahrzehnte dort waren wohl die glücklichste Zeit seines Lebens. Eine große Zahl von wichtigen Arbeiten und sein berühmtes Lehrbuch der Experimentalphysik geben Zeugnis von der Schaffenskraft Warburgs in diesen Jahren.

In wie hohem Maße er sich die Wertschätzung seiner Fachgenossen erworben hatte, zeigte sich, als er 1895 als Kundts Nachfolger auf den Berliner Lehrstuhl für Experimentalphysik berufen wurde. Sein Wirkungskreis wuchs, damit aber auch die Überlastung mit unerquicklichen Geschäften, die seinen Forschungstrieb hemmten. So übernahm er gern 1905 als Fr. Kohlrauschs Nachfolger die Leitung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, der er bis zum Jahre 1922

seine ganze Kraft widmete. Auch diese letzte Periode amtlicher Tätigkeit hat Warburg, wenn man von den schwierigen Verhältnissen während der Kriegszeit absieht, in hohem Maße befriedigt, weil er Gelegenheit hatte, mit den auf verschiedensten Gebieten der reinen und angewandten Physik speziell ausgebildeten Forschern der Reichsanstalt in Gedankenaustausch zu treten und auch eigene Pläne durch sie ausführen zu lassen.

Nach Aufgabe seines Amtes hat Warburg sich wieder ausschließlich seinen wissenschaftlichen Plänen gewidmet, trotz schwerer körperlicher Behinderung. Noch vor wenigen Jahren hat er sein Lehrbuch durch gründliche Umarbeitung in bewundernswerter Weise dem neuesten Stande der Forschung angepaßt.

Warburg war ein außerordentlich kluger und klarer Kopf. Er schätzte die Theorie, insofern ihre Fragestellungen zur Entdeckung neuer Tatsachen führen können, und verfolgte ihre Wandlungen bis zuletzt mit jugendlicher Aufnahmefähigkeit, Phantastisches ablehnend. Ursprüngliche Neigung aber trieb ihn zu experimenteller Pionierarbeit, wohl in der Erkenntnis, daß neue Gebiete der Physik in der Regel durch das Experiment erschlossen werden. Obwohl Warburg das Experimentieren mit Rücksicht auf technische Anwendungen nicht liebte, so erkannte er doch klar die hohe Bedeutung technisch-physikalischer Probleme und hat gerade in den letzten Jahrzehnten seines Lebens der technischen Physik sein besonderes Interesse zugewandt.

Warburg experimentierte mit größter Sorgfalt und Selbstkritik, seine Ergebnisse stellte er in knapper und klarer Form dar, den Jüngeren ein nachahmenswertes Beispiel gebend. Von seinem vielseitigen Interesse und unermüdlichen Fleiß zeugt die lange Liste seiner Veröffentlichungen¹⁾, aus deren Fülle hier nur einiges in Erinnerung gebracht werden soll.

In seiner Habilitationsschrift kam Warburg zu dem überraschenden Ergebnis, daß auch beim Durchfluß nicht benetzender Flüssigkeiten, wie Quecksilber, durch Glaskapillaren die Flüssigkeit an der Wand ruht. Zum Unterschied hiervon wies er mit Kundt zusammen nach, daß ein strömendes Gas an der

1) Vgl. E. Gehrcke, *Ztschr. f. techn. Phys.* **3.** S. 186. 1922; **12.** S. 409. 1931.

Wand eine meßbare Gleitung zeigt, wenn die mittlere Weglänge der Molekeln nicht mehr klein ist gegen die Abmessungen der Gasräume. Der unter gleichen Bedingungen von ihnen geforderte Temperatursprung zwischen Wand und Gas, wenn senkrecht zur Wand eine Wärmeströmung erfolgt, wurde erst später in Warburgs Berliner Laboratorium nachgewiesen (v. Smoluchowski, Gehrcke). Sind schon diese Ergebnisse von fundamentaler Bedeutung für die kinetische Theorie der Gase, so gilt das nicht minder für die Arbeit, in der er mit Kundt am Quecksilberdampf zum ersten Male den von der kinetischen Gastheorie geforderten Wert der spezifischen Wärme einatomiger Gase bestätigen konnte.

Eine der bedeutsamsten Leistungen Warburgs (1880) ist die Aufdeckung der wichtigen Rolle, welche die magnetische Hysteresis im Ferromagnetikum spielt, und der Nachweis, daß beim Durchlaufen des Magnetisierungszyklus eine Arbeit aufgewandt wird, die als Hysteresiswärme erscheint.

In Freiburg begannen auch Warburgs Arbeiten über die elektrischen Entladungen in Gasen, ein Gebiet, das damals noch völlig undurchsichtig war. Es gelang Warburg mittels von ihm erfundener technischer Kunstgriffe (Entfernung der Wasserhaut des Glases und elektrolytische Einführung von reinem Natrium in die Entladungsröhre) das „normale Kathodengefälle“ in Abhängigkeit vom Kathodenmaterial und vom Gas zu messen und seine Unabhängigkeit vom Druck festzustellen.

In Berlin folgten u. a. Untersuchungen über den Durchgang von Kathodenstrahlen durch Metalle und den dabei eintretenden Geschwindigkeitsverlust, sowie über ihre Reflexion an Metallen; der Nachweis, daß die Wirkung des Lichts auf die Funkenentladung in der Aufhebung der „Verzögerung“ besteht; Untersuchungen über die Spitzenentladung und hierdurch angeregt die lange Reihe wichtiger Arbeiten, die sich mit der Einleitung chemischer Reaktionen in Gasen durch die „stille Entladung“ und durch Licht beschäftigen. Beide Vorgänge waren zwar längst bekannt, aber noch nicht quantitativ durchforscht. Zunächst gelang es Warburg, an der Ozonbildung die physikalischen Bedingungen festzustellen, von welchen die chemische Wirkung der stillen Entladung ab-

hängt. Die Kompliziertheit dieser Erscheinungen veranlaßte ihn dann, sich dem scheinbar einfacheren Problem der chemischen Wirkung des Lichts zuzuwenden, um so mehr, als damals durch die Aufstellung des photochemischen Äquivalentgesetzes von Einstein ein sicherer Ausgangspunkt gewonnen zu sein schien. Indessen zeigte Warburg, daß die einfachen Verhältnisse dieses Gesetzes nur in Grenzfällen zutreffen. Er fand unter Überwindung großer experimenteller Schwierigkeiten, daß zwar die quantenweise Absorption der Strahlung als „photochemisches Grundgesetz“ gilt, daß aber keineswegs jedes absorbierte Quant zu einer Spaltung oder Umlagerung der Molekel führt. Durch diese Arbeiten wurde Warburg, wie Einstein sagt, zum Begründer der quantitativen Photochemie.

Viel Mühe und Zeit hat Warburg, unterstützt von Mitarbeitern, auch auf die Bestimmung der Konstante c im Strahlungsgesetz des absolut schwarzen Körpers verwandt, eine Präzisionsmessung, die ihrer Art nach wohl nicht nach Warburgs Geschmack war, der er sich aber mit der ihm eigenen Pflichttreue unterzog, weil ihre einwandfreie Ausführung von fundamentaler Bedeutung für die Reichsanstalt war.

E. Grüneisen

Über eine wesentliche Verfeinerung der Oberflächenspannungsmessung nach der Bügelmethode und über die Oberflächenspannung verdünnter Salzlösungen

Von Gustav Schwenker

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg)¹⁾

(Mit 15 Figuren)

1. Einleitung

Über die Oberflächenbeschaffenheit vollkommen dissoziierter, nicht flüchtiger Elektrolyte können Messungen der Oberflächenspannung, der lichtelektrischen Wirkung und des Wasserfalleffektes Aufschluß geben. Hr. Lenard²⁾, der sich eingehend mit diesen Fragen befaßt hat, zeigt, daß die Oberflächenspannung der Lösung gegenüber der des reinen Lösungsmittels erhöht sein muß. Der Grund für diese Erhöhung ist darin zu suchen, daß innerhalb der wirksamen Oberflächenschicht, die die Dicke des Radius der Wirkungssphäre besitzt, komplexe Moleküle vorhanden sind, denen größere Molekularkräfte zugehören als den kleinen Lösungsmittelmolekülen. Dabei wird man, vollkommene Dissoziation vorausgesetzt, bei den verschiedenen nicht flüchtigen Elektrolyten bei äquivalenten Konzentrationen in gleichem Lösungsmittel nahe dieselbe Oberflächenspannungserhöhung erwarten dürfen.³⁾ Es kommt bei der Erhöhung der Oberflächenspannung wohl auf die Ionengröße an, doch werden bei gleicher äquivalenter Konzentration größere Ionen sich in geringerer Zahl in der Oberfläche vorfinden, als kleinere. Im Gegensatz zu der Oberflächenspannung

1) Heidelberger Dissertation, der Naturw.-Math. Fakultät vorgelegt am 13. Juli 1931.

2) P. Lenard, Probleme komplexer Moleküle III. S. 9 u. f. 1914.

3) G. Quincke, Ann. d. Phys. u. Chem. 160. S. 560. 1877.

kommt es bei der lichtelektrischen Wirkung nur auf die Beschaffenheit der äußersten Molekülschicht an. Da die Konzentration der Anionen, die in der Hauptsache für die Elektronenabgabe in Betracht kommen, in der Oberfläche kleiner ist als die der Kationen, wird bei schwachen Konzentrationen keine große Beeinflussung der lichtelektrischen Wirkung durch hinzukommende Ionen zu erwarten sein.¹⁾ Ein weit größerer Einfluß der Ionen auf die Ergebnisse darf bei dem Wasserfalleffekt erwartet werden. Es wurde daher dieses Erscheinungsgebiet seit seiner Entdeckung durch Hrn. Lenard²⁾ von den verschiedensten Beobachtern eingehend studiert, so daß es heute möglich ist, ein recht gutes Bild von der Oberflächenbeschaffenheit von Lösungen zu geben.³⁾ Die Oberflächenkonstitution vollkommen dissoziierter Elektrolyte läßt sich danach folgendermaßen beschreiben:

Zu äußerst findet sich eine teilweise negativ geladene Schicht, die, abgesehen von den wenigen positiven und einzelnen negativen Ionen, überwiegend aus Lösungsmittelmolekülen besteht. Mit wachsender Tiefe nimmt die Zahl der positiven und negativen Ionen zu. Diese Zunahme reicht bis zu einem Abstand von etwa 150×10^{-8} cm von der Oberfläche, von hier beginnt dann das Innere der Flüssigkeit mit derjenigen Zusammensetzung, welche man ihr schlechthin zuschreibt.

Nach dem Vorausgegangenen werden Wasserfalleffekt und Oberflächenspannung am besten geeignet sein, Aufschlüsse über die Oberflächenbeschaffenheit von Flüssigkeiten zu geben. Der Radius der Wirkungssphäre ist bei der Oberflächenspannung von ausschlaggebender Bedeutung; es ist daher naheliegend, gerade dieses Erscheinungsgebiet eingehender zu untersuchen. Ein besonders großes Interesse bieten die verdünnten Salzlösungen und zwar nur Lösungen mit einwertigen Ionen, da nur bei ihnen leicht übersehbare Verhältnisse bestehen. Aus diesem Grunde sollen die Lösungen der Alkalichloride (LiCl, NaCl, KCl), deren elektrochemisches Verhalten, wie Ionenbeweglichkeit und Dissoziation, hinreichend bekannt ist,

1) W. Obolensky, *Ann. d. Phys.* **39**. S. 971. 1912.

2) P. Lenard, *Ann. d. Phys. u. Chem.* **46**. S. 584. 1892.

3) A. Bühl, *Ann. d. Phys.* **87**. S. 898 u. f. 1928.

untersucht werden. Eine weitere Einschränkung sei die, nur solche Konzentrationen zu untersuchen, bei denen angenommen werden kann, daß die gelösten Salzmoleküle vollkommen dissoziiert sind. Der Dissoziationsgrad $i = \frac{\lambda_c}{\lambda_0}$, der im folgenden stets als Kohlrauschscher Dissoziationsgrad bezeichnet werden soll, ist ein Produkt aus dem wahren Dissoziationsgrad D und der Summe der Ionenbeweglichkeiten $u + v$. Wie bereits Kohlrausch¹⁾ erwähnt, darf der wahre Dissoziationsgrad D bis zu Konzentrationen von etwa 0,1 normal als 1 angenommen werden und es ist die Änderung, die i in diesem Intervall erfährt, einzig und allein auf eine Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen zurückzuführen.

2. Versuchsweise

Wie eine kurze Überrechnung der zu erwartenden Ergebnisse auf Grund früherer Daten²⁾ zeigt, ist der Unterschied der Oberflächenspannung zwischen reinem Wasser und 0,1 normaler Salzlösung von der Größenordnung 0,022 mg/mm oder 0,29 Proz. des Wertes der Oberflächenspannung des reinen Wassers. Da der Unterschied sehr gering ist, muß für die folgenden Messungen nach einer Methode gesucht werden, die mindestens eine Meßgenauigkeit von 0,03 Proz. des Wertes der Oberflächenspannung gewährleistet. Hr. Lenard³⁾ hat in seiner Arbeit über Oberflächenspannungsmessung die verschiedensten Meßmethoden kritisch betrachtet und kommt dabei zu dem Ergebnis, daß von allen Methoden, die bisher zur Oberflächenspannungsmessung verwandt wurden, keine frei von unangenehmen Schwierigkeiten, beziehentlich Bedenken ist, zumal wenn man den absoluten Wert der Oberflächenspannung bestimmen will. Da die in der erwähnten Schrift betrachteten Methoden im günstigsten Fall eine Genauigkeit von ± 1 Proz. besitzen, ist es einleuchtend, daß keine der bisher zu den Untersuchungen verwandten Methoden für diese Messungen in Betracht kommen

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **66**. S. 785. 1898.

2) A. Gradenwitz, Diss. Breslau. 1902.

3) P. Lenard, mit R. v. Dallwitz-Wegener u. E. Zachmann, Ann. d. Phys. **74**. S. 381 u. f. 1924.

können. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der von den Hrn. Lenard, v. Dallwitz-Wegener und Zachmann ausgebildeten Bügelmethode. Hr. Lenard¹⁾ urteilt über diese Methode wie folgt:

„Die Durchführung blieb dabei doch so einfach, bei aller auch durch anderweitige Methoden bisher nicht zu übertreffenden Genauigkeit, daß man zu schneller und möglichst sicherer Oberflächenspannungsmessung gar keinen Anlaß haben dürfte, ein anderes Verfahren vorzunehmen“.

Die Messungen von Hrn. Moser²⁾, die im Absolutwert der Oberflächenspannung eine Genauigkeit von $\pm 0,1$ Proz. besitzen, sind ein besonderer Beweis für die Brauchbarkeit dieser Methode. Da die Bügelmethode außerdem weder mit grundsätzlichen Schwierigkeiten noch mit einseitigen Fehlern behaftet ist, war es naheliegend, diese Methode, wenn möglich, noch weiter zu verfeinern. Es sei in diesem Zusammenhang gleich mitgeteilt³⁾, daß die Verfeinerung der Meßweise mit vollem Erfolg durchgeführt wurde. Es ist möglich gewesen die Genauigkeit der Relativmessungen auf ungefähr das Neunfache zu erhöhen, während der wahre Wert der Oberflächenspannung für reines Wasser und gleichfalls der der Lösungen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,044$ Proz. angegeben werden kann.

Hr. Lenard⁴⁾ hat hervorgehoben und gezeigt, daß es bei der Bügelmethode nur auf Messung von genau begrenzten Längen und auf Bestimmung von Gewichten ankommt. Die erstere der beiden Größen läßt sich mit vollauf genügender Genauigkeit bestimmen. Letztere ist durch die Genauigkeit der Waage bedingt. Die Bestimmung der Gewichte gestaltet sich dabei sehr einfach bei Verwendung einer Torsionswaage, wie sie von der Firma Hartmann & Braun, Frankfurt a. M. gebaut wird. Die von dieser Firma hergestellten Torsionswaagen besitzen eine Genauigkeit von $\pm 0,5$ Skalenteilen gleichgültig, wie groß der Wert eines Skalenteiles ist. Es ist

1) P. Lenard, a. a. O. S. 382.

2) H. Moser, Ann. d. Phys. 82. S. 998. 1927.

3) Ausführlicheres findet sich unter „Meßergebnisse“.

4) P. Lenard, a. a. O. S. 382.

daher einleuchtend, für diese Untersuchung nur eine Waage mit möglichst kleinem Meßbereich zu verwenden. Durch diese Feststellung ist aber der Weg für die Verfeinerung der Meßweise gewiesen. Es muß also ein Teil des Gewichtes des Bügels und der Haut weggenommen werden. Am einfachsten geschieht diese Wegnahme durch Verbindung des Bügels mit einem Tauchkörper. Vgl. Fig. 1.

Der Bestimmung der Oberflächenspannung mittels der Bügelmethode liegt der einfache Gedanke zugrunde, die Kraft P'' zu messen, die nötig ist, um einen Draht, der von der betreffenden Flüssigkeit vollkommen benetzt wird, von derselben loszureißen. Eine zweite Messung ohne Flüssigkeitshaut bei gleicher Eintauchtiefe des Rahmendrahtes ergibt den Wert P' . Bei der Differenzbildung für die Bestimmung des Rohwertes von

$$\alpha = \frac{P' - P''}{2l},$$

wobei l die Länge des Meßdrahtes ist, fallen verschiedene gemeinschaftliche Summanden, wie Gewicht des Bügels, Auftrieb der untergetauchten Teile, Meniskenwirkung am Rahmendraht u. dgl. mehr heraus. Zur Messung der Gewichte wird eine Torsionswaage verwandt mit 2 Meßbereichen 0—25 und 25—50 mg bei 180 mg Vorspannung. Der Auftrieb des in Fig. 1 dargestellten Tauchkörpers nimmt soviel an Gewicht weg, daß die Kraft, die bei der Messung mit Haut bei reinem Wasser noch übrig bleibt, von der Größenordnung 190 mg ist. Ein bei der Leergewichtsmessung an den Haken E (vgl. Fig. 1) angehängtes Gewicht von der Größe $2l\alpha$ mg bewirkt, daß die Leergewichtsmessung wieder in demselben Bereich der Waage liegt, wie bei der Messung mit Haut. Ist das Anhänggewicht bekannt, so läßt sich hier, wie bei der einfachen Bügelmethode durch Differenzbildung der beiden Wägungen, der Wert für die Oberflächenspannung bestimmen.

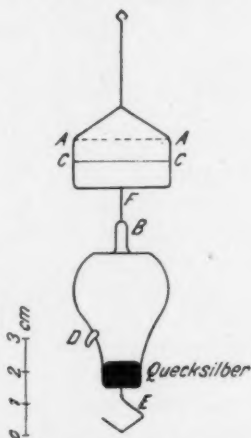


Fig. 1

Trotz bestem Wärmeschutz erhöhte sich im Lauf der Zeit die Temperatur des Wassers bzw. die der Lösung und es mußte, um die Einzelmessungen bzw. Meßreihen untereinander vergleichen zu können, dies berücksichtigt werden. Da einerseits die Temperaturänderungen nur Bruchteile von 1°C betrugen und andererseits der Temperaturkoeffizient der verdünnten Salzlösungen nur wenig verschieden von dem des reinen Wassers ist, durfte man, ohne einen Fehler zu begehen, auch für die Lösung denselben Temperaturkoeffizient¹⁾ wie für reines Wasser wählen.

Da die Größe des Ausgleichgewichtes nicht unwesentlich von der Dichte abhängt, mußte dies berücksichtigt werden. Da keine exp. Daten für diesen Konzentrationsbereich und für die Temperatur 0°C vorlagen, mußten die Werte extrapolatorisch aus Daten von Baxter²⁾ bestimmt werden. Dabei wurde für die Rechnung angenommen, daß sich die Dichte zwischen 0 und 0,15 normal linear ändert. Die Länge des Meßdrahtes wurde bei einer Temperatur von 20° bestimmt. Da die Messungen der Oberflächenspannung bei 0°C erfolgten, mußte die Bügellänge auf diese Temperatur reduziert werden.

Bekanntlich setzt sich die Bestimmung der Oberflächenspannung bei der Bügelmethode aus zwei Messungen bei gleicher Eintauchtiefe des Rahmendrahtes zusammen. Da bei der Tauchbügelmethode während der Hautmessung das für die Leergewichtsmessung nötige Ausgleichgewicht von einem Tischchen getragen und letzteres für die Leergewichtsmessung tiefergestellt wird, ist die dadurch auftretende Höhenänderung der Wasseroberfläche zu berücksichtigen. Wird diese Korrekutionsrechnung durchgeführt, so ergibt sich, daß diese Höhenänderung von $\sim 0,02\text{ mm}$ die Leergewichtsmessung sozusagen gar nicht beeinflusst, also nicht berücksichtigt zu werden braucht.

3. Versuchsanordnung und Einzelheiten derselben

A. Versuchsanordnung

In der Fig. 2 ist die Versuchsanordnung im wesentlichen wiedergegeben. Das Gefäß, in dem sich das zur Messung ver-

1) A. Gradenwitz, a. a. O. S. 9.

2) G. Baxter, J. Americ. chem. Soc. 38. 1916.

wendete Wasser bzw. die Lösung befand, war ein normales Jenaer Becherglas von 15 cm Durchmesser¹⁾ und 32 cm Höhe. Es war mit einer in Hälften geschnittenen Glasplatte bedeckt, die mit den nötigen Löchern für die spätere Einführung von Thermometer, Tischchen, Rüttler u. dgl. versehen war. Das Meßgefäß stand in einem doppelwandigen zylindrischen Blechgefäß, dessen Zwischenraum mit einer Mischung von Eis und Wasser ausgefüllt war. Um

die ganze Anordnung gegen Temperatureinflüsse unempfindlicher zu machen, wurde sie in einen Thermostaten eingebaut. Die Temperatur des Wassers bzw. der Lösung wurde mit Hilfe eines Thermometers, das in $\frac{1}{10}$ -Grade geteilt war, gemessen und durch eine seitliche Öffnung mit Hilfe einer Lupe abgelesen. Die mit

dieser Anordnung erhaltene Temperaturkonstanz war eine zufriedenstellende, denn die Temperatur erhöhte sich z. B. für reines Wasser innerhalb 48 Stunden nur von 0,1 auf etwa 0,4 Grad. Wurde der Temperatureinfluß auf die Oberflächenspannung berücksichtigt²⁾, so ergab sich eine sehr

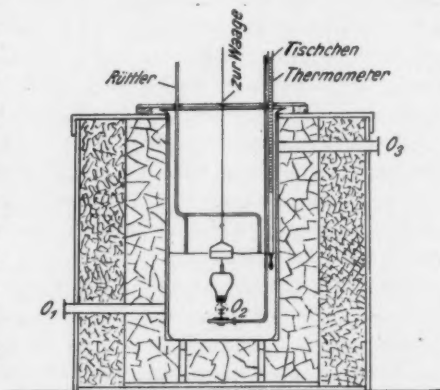


Fig. 2

1) Es zeigte sich, daß der im Wasser befindliche Schwimmbügel, wenn er genau in die Mitte des Gefäßes gebracht und dann sich selbst überlassen wurde, sich in der Richtung bewegte, in der die sonst überall gleichmäßige Oberfläche durch Eintauchen irgendeines Gegenstandes deformiert war. War der Abstand zwischen Bügel und Gegenstand größer als 4 cm, so war keine wesentliche Beeinflussung mehr beobachtbar. Es mußte daher der Gefäßdurchmesser größer als 12 cm gewählt werden.

2) Für die später zu untersuchenden Salzlösungen darf, da deren Konzentration nicht über 0,15 normal steigt, derselbe Temperaturkoeffizient wie für reines Wasser angewendet werden.

gute Übereinstimmung der einzelnen Werte. Zwei Öffnungen O_1 und O_2 , die ebenso wie die für das Thermometer O_3 mit einer Glasscheibe verschlossen waren, ließen ein Beobachten des Ausgleichgewichtes bei der Hautmessung zu. Das Tischchen, von dem das Ausgleichgewicht getragen wurde, war gleichfalls, wie der Rüttler, aus Glas. Ersteres war an einem Stativ befestigt, das selbst wieder durch einen Trieb in der Höhe, sowie seitwärts verstellbar war. Da der Stab des Tischchens in seiner Führung gedreht werden konnte, war es möglich, das auf dem Tischchen ruhende Ausgleichgewicht an jede beliebige Stelle des Meßgefäßes zu bringen. Daß letzteres möglich sein muß, ersieht man daraus, daß das Ausgleichgewicht nur während der Leergewichtsmessung am Tauchbügel hängen darf, hingegen bei der Hautmessung letzterer vollkommen frei in der Flüssigkeit schwimmen muß. Der Tauchbügel war mittels eines Neusilberdrahtes von 0,05 mm Durchmesser und 75 cm Länge an der Waage befestigt. Er wurde vor jeder Meßreihe schwach geglüht. Da Luftströmungen die Meßergebnisse sehr stark beeinflussen können, wurde der Aufhängedraht von einem Zylinder umgeben, der dicht an die Waage und Thermostaten anschloß. Kontrollmessungen ergaben keine Schwankungen, die man auf einen Einfluß von Luftströmungen hätte zurückführen können. Die Waage stand auf einem Eisentischchen, dessen Höhe beliebig fein verstellt werden konnte. Waage und Thermostat wurden von 2 stabilen Holzkonsolen getragen, die, um gegen Erschütterungen geschützt zu sein, an einer Hauptwand des Gebäudes befestigt waren. Um all den Einflüssen, denen die Torsionsfeder der Waage unterliegt und die eine Korrektur der abgelesenen Gewichte bedingen würden, aus dem Wege zu gehen, wurde ein Zusatzgewicht an die Waage angehängt, so daß die Messung stets in demselben Bereich der Waage erfolgte. Auf diese Art und Weise war ein rasches und einwandfreies Messen möglich. Bemerkt sei noch, daß mit Hilfe von Eichgewichten, die eine absolute Genauigkeit von $\pm 0,005$ mg hatten, die Waage auf ihre Anzeige hin nachgeprüft wurde. Nachdem die Apparatur soweit ausgebildet war, bereiteten die weiteren Versuche keine Schwierigkeiten mehr.

B. Einzelheiten der Versuchsanordnung

a) Meßbügel

Der Rahmendraht der Bügel, die bislang zu den Messungen verwendet wurden, war aus Messing bzw. Neusilber. Um von vornherein bei den Untersuchungen Fehlerquellen auszuschalten, die davon herrühren könnten, daß das Messing bzw. Neusilber von den Salzlösungen auf irgendeine Art und Weise beeinflusst werde, war zunächst versucht worden, die Bügel zu verplatinieren. Da es nicht gelang einen gleichmäßigen, blanken Platinbezug herzustellen, der noch genügend säurefest war, wurde als Stoff für den Rahmendraht Platin verwendet. Es zeigte sich jedoch, daß Platin, wenn auch hart gezogen, für diesen Zweck ungeeignet ist, da es unmöglich war, den Meßdraht genügend straff zu spannen. Es wurde daher für den Rahmendraht Platin-Iridium verwendet. Der 3-cm-Bügel hatte die in der Fig. 1 dargestellte Form. Beim 4-cm-Bügel mußte, um die nötige Steifigkeit zu erhalten, die ein Durchbiegen des Meßdrahtes bei der Messung mit Haut verhindert, ein Quersteg eingezogen werden (in der Fig. 1 gestrichelt angedeutet). Der Ansatzstift, mit dessen Hilfe der Bügel in den noch zu beschreibenden Tauchkörper eingeschmolzen wurde, war aus Platin und mittels Hartlot an den Bügel gelötet. Der Meßdraht der Bügel war ebenfalls aus Platin und hatte einen Durchmesser von 0,1 mm. Der Durchmesser des Rahmendrahtes hingegen war zu 0,5 mm gewählt worden. Da das Weichlot, mit dem der Meßdraht an den Rahmendraht angelötet war, störend auf die Messungen wirkt, wurde die Lötstelle in den schrägen Rahmenteil gelegt und so ihr Einfluß auf ein Minimum herabgedrückt.

Im folgenden sollen in Kürze die Gesichtspunkte¹⁾ zusammengestellt werden, nach denen man die Bügel auf ihre Brauchbarkeit hin prüft.

1. Es empfiehlt sich nur Bügel zu verwenden, deren Meßdrahtlängen zwischen 2 und 4 cm liegen. Der Meßdrahtdurchmesser wird dabei am besten zu 0,1 mm und der Rahmendrahtdurchmesser zu 0,5 mm gewählt.

1) H. Moser a. a. O. S 998.

2. Die Rahmendrähte müssen zentrisch durchbohrt sein und es muß der Rahmendraht senkrecht auf dem Meßdraht stehen. Ferner darf der Letztere keine Knicke aufweisen.

3. 500 mg in der Mitte des Meßdrahtes aufgehängt, dürfen hier keine größere Durchbiegung als 0,05 mm hervorrufen.

4. Der Rahmendraht muß unterhalb von C (vgl. Fig. 1), wo der Meniskus bei der Leermessung ansetzt, frei von Ungleichmäßigkeiten sein. Es ist von Vorteil, wenn bei der Herstellung der Bügel gerade auf diesen Teil des Rahmendrahtes besondere Aufmerksamkeit verwendet wird.

b) Tauchkörper

Der Tauchkörper des Schwimmbügels dient dazu, einen Teil des Gewichtes des Bügels und der Kraft, die am Meßdraht bei der Hautmessung angreift, durch Auftrieb wegzunehmen. Er wurde aus Glas hergestellt und hatte die in der Fig. 1 ersichtliche Form und ein Volumen von ungefähr 14 cm³. In die Glaskapillare wurde bei B unter noch näher zu beschreibenden Vorsichtsmaßregeln der Ansatzstift des Bügels eingeschmolzen. Mit Hilfe des Ansatzröhrchens D wurde das für die Ausgleichung des Auftriebs nötige Quecksilber eingefüllt. Der Haken E aus Platin, der am unteren Ende in den Auftriebskörper eingeschmolzen war, diente bei der Leermägung zum Anhängen des Ausgleichgewichts.

Das Einschmelzen des Bügels in den Tauchkörper geschah auf folgende Art und Weise: Tauchkörper und Bügel wurden auf einen Gestell befestigt und in die gegenseitige Stellung gebracht, wie sie aus der Fig. 3 ersichtlich ist. Alsdann wurde, um schädliche Erwärmungen des Bügels zu vermeiden, derselbe bis zur Stelle C in Wasser getaucht. Mittels zweier kleiner Stichflammen wurde der Stift in die Glaskapillare eingeschmolzen und mit größter Sorgfalt die Einschmelzstelle gekühlt. Nun wurde in den unteren Teil des Tauchkörpers so viel Quecksilber eingefüllt, bis man bei den Messungen in das Meßbereich der Waage kam, d. h. bis Auftrieb + Gewicht, das an der Waage abgelesen wird, gleich der Zugkraft der Haut, gleich

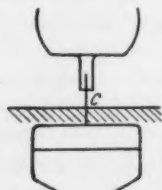


Fig. 3

21 α , wurde. Bevor der so hergestellte und ausgeglichene Tauchbügel zu Messungen Verwendung finden konnte, mußten folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Ebene, die durch den Bügelrahmen gebildet wird, muß bei freischwimmendem Bügel senkrecht zu der Wasseroberfläche stehen. Um dies einfach nachprüfen zu können, wird an den Haken *E* ein Gewicht von der Größe angehängt, daß der Bügel bis *F* in das Wasser taucht (vgl. Fig. 1). Visiert man nun in Richtung des Meßdrahtes, so kann mit Hilfe eines kleinen Senkels leicht nachgewiesen werden, ob die verlangte Bedingung erfüllt ist.

2. Der Meßdraht des Bügels muß seinem Spiegelbilde im Wasser parallel erscheinen. Die Nachprüfung geschieht hier in folgender Weise: Der Tauchbügel wird an einem Aufhänge- draht befestigt, ein Gewicht von etwa 600 mg (bei dem 3-cm-Bügel), an den Haken *E* (Fig. 1) gehängt, bewirkt, daß der Bügel eine ähnliche Lage einnimmt, wie bei der Leergewichtsmessung. Durch Heben oder Senken der Wasseroberfläche kann erreicht werden, daß der Abstand des Meßdrahtes von derselben ungefähr 0,2 mm wird. Nun kann bei entsprechender Beleuchtung sehr einfach die Parallelität durch Beobachtung des Spiegelbildes des Meßdrahtes in der Wasseroberfläche nachgeprüft werden.

c) Ausgleichgewicht

Das bei der Leergewägung an den Haken *E* anzuhängende Gewicht hatte eine Größe von ungefähr 525 bzw. 700 mg (= 2 l α). Es bestand aus einem runden Plättchen (vgl. Fig. 4), in das ein Haken eingietet war. Als Material hierfür war reinstes Elektrolytsilber (spez. Gew. = 10,53 g/cm³) gewählt worden.



Fig. 4

d) Rüttler

Am Anfang der Untersuchung unterschieden sich die für das Leergewicht abgelesenen Gewichte um ungefähr 0,3 mg, je nachdem der Gleichgewichtszeiger von oben oder von unten her in die Nullage gebracht wurde. Es ergab sich, daß diese Schwankungen teils von kleinen Ungleichmäßigkeiten im Rahmen- draht teils von Ungleichmäßigkeiten des Randwinkels herrührten.

Eine bessere Einstellung wurde dadurch erreicht, daß mittels Kapillarwellen der Meniskus vorübergehend in Bewegung gebracht und so ein mittlerer Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Um Fälschungen bei Leergewichtsmessungen mit Rütteln auszuschalten, mußte darauf geachtet werden, daß durch die entstehenden Kapillarwellen keine Flüssigkeitsströmungen auftreten. Eingehende Versuche haben in dieser Hinsicht die geeignetste Rüttlerform und Rüttelgeschwindigkeit geliefert.

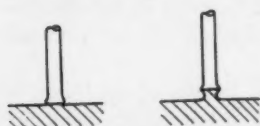


Fig. 5

Als beste Rüttlerform wurden zwei sich gegenüberstehende Glasstäbe von 5 mm Durchmesser erkannt. Aus Fig. 5 ist die höchste und tiefste Stellung des Rüttlers zu sehen. Die Zeichnung zeigt deutlich, daß der Rüttler nicht in die Flüssigkeit taucht und demnach die Kapillarwellen einzig und allein durch den verschieden großen Meniskus erzeugt werden. Angetrieben wurde der Rüttler durch einen kleinen Elektromotor, der eine exzentrische Scheibe trug. Daß diese Kapillarwellen die Messung nicht beeinflussen, konnte an Alkohol, der ja vollkommen benetzt, gezeigt werden.

In der Tab. 1 sind einige Werte von Messungen an Alkohol mit einem Platinbügel wiedergegeben.

Tabelle 1

Leergewicht ohne Rütteln mg	Leergewicht mit Rütteln mg	Temperatur °C
48,50	48,48	0,49
48,48	48,50	0,49
48,50	48,50	0,49
48,52	48,49	0,49
48,49	48,50	0,49
48,50	48,48	0,49

Wie aus der vorstehenden Tabelle zu ersehen ist, zeigen die mit und ohne Rütteln gemessenen Werte eine gute Übereinstimmung. Um eine noch bessere Übereinstimmung zu erzielen, wurden bei den zuletzt benutzten Bügeln die Ungleichmäßigkeiten der Drähte dadurch beseitigt, daß man die

letzteren, bevor sie zum Rahmen gebogen wurden, polierte. In der folgenden Tabelle sind einige Werte verzeichnet, wie sie erhalten wurden an Wasser mit einem Platin-Iridium-Bügel.

Tabelle 2

Leergewicht ohne Rütteln mg	Leergewicht mit Rütteln mg	Temperatur °C
39,25	39,25	0,1
39,20	39,20	0,1
39,15	39,15	0,1
39,18	39,18	0,1

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, zeigen beide Werte vollkommene Übereinstimmung. Diese Feststellung läßt den Schluß berechtigt erscheinen, daß das Polieren das molekulare Gefüge der äußersten Rahmendrahtschicht einheitlich gemacht und so neben den Unebenheiten auch die Ungleichmäßigkeiten des Randwinkels beseitigt hat.

e) Herstellung der Lösungen

Die Lösungen wurden mit den reinsten Substanzen der Firma Merck, Darmstadt, hergestellt. Die Bereitung geschah bei NaCl folgendermaßen: Die gewünschte Salzmenge, die auf 1 mg genau bestimmt war, wurde mittels eines Löffels in das Meßgefäß gebracht. Bei KCl und LiCl konnte der großen Lösungswärme wegen das Salz nicht direkt in das Meßgefäß gebracht werden. Es wurde bei diesen beiden Salzen Wasser vom Meßgefäß entnommen und darin die Salzmenge gelöst. Dabei mußte, bevor die Lösung wieder in das Meßgefäß gegeben werden konnte, bei LiCl gekühlt und bei KCl schwach erwärmt werden, um wieder die Temperatur, die im Meßgefäß besteht, zu erhalten. Es sei noch darauf hingewiesen, daß alle drei Salze von eventuell anhaftendem Wasser befreit wurden. Bei KCl und NaCl geschah dies durch Erhitzen im Tiegel und bei LiCl, das ja besonders stark hygroskopisch ist, durch Trocknen über metallischem Natrium und nachträgliches Erhitzen auf einer elektrischen Heizplatte auf etwa 200°. Es sei weiter noch erwähnt, daß das LiCl in einem geschlossenen Gefäß abgewogen und bis zu seiner Verwendung

im Exsiccator aufgehoben wurde. Der Löffel, mit dem das Salz zugegeben wurde, war aus einem Glastrichter hergestellt, dessen Rohr abgesprengt und mittels eines engen Platinnetzes verschlossen war. Hat sich von dem Salz etwas gelöst, so sinkt die Lösung in Schlieren ab. Auf diese Weise war Gewähr dafür gegeben, daß kein ungelöstes Salz in das Wasser des Meßgefäßes kommt. Hatte sich schließlich alles Salz gelöst, so wurde mit dem Salzlöffel nochmals tüchtig umgerührt (während des Umrührens war der Tauchbügel aus der Flüssigkeit entfernt worden). Es wurde nun wieder $\frac{1}{2}$ Stunde gewartet, bis mit den weiteren Messungen begonnen werden konnte. Da durch das zugegebene Salz die Dichte und damit der Auftrieb sich änderte, mußten, um stets in demselben Meßbereich der Waage zu bleiben, bei den verschiedenen Konzentrationen verschiedene Zusatzgewichte an die Waage angehängt werden.

4. Verlauf einer Messung

Das zu den Messungen verwendete Wasser wurde in einem Destillierapparat mit Zinnkühler erhalten und hatte eine Leitfähigkeit kleiner als $1,3 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{cm } \Omega}$. Nachdem die Leitfähigkeit mit Hilfe einer Kohlrauschschen Brücke gemessen war, wurde das Wasser in das Meßgefäß eingefüllt und durch Wägung sein Volumen bestimmt. Alsdann wurde das Wasser durch schmelzendes Eis auf $\sim 0,1^\circ$ abgekühlt. Nach ungefähr 2—3 Std., in welcher Zeit das Wasser öfters umgerührt wurde, war die gewünschte Temperatur erreicht. Inzwischen waren der Rahmen mit dem Meßdraht und die übrigen Gegenstände sorgfältig gereinigt worden. Die Apparatur wurde zusammengestellt und ungefähr eine Stunde sich selbst überlassen. Mit Hilfe des Tischchens, das gleichzeitig als Rührer diente, wurde sodann das Wasser nochmals tüchtig umgerührt. Nach $\frac{1}{2}$ Std. konnte dann mit den Messungen begonnen werden. Zunächst wurde das Tischchen hochgedreht, damit das Ausgleichgewicht nicht mehr am Tauchbügel hängt. Gleichzeitig war die Arretierung der Waage gelöst worden und eine vorläufige Messung ergab das ungefähre Abreißgewicht. Auf ein um 1 mg kleineres Gewicht

wurde bei den weiteren Messungen der Zeiger der Waage gestellt. Durch die zwei Öffnungen O_1 und O_2 (vgl. Fig. 2) konnte beobachtet werden, ob der Tauchbügel tatsächlich frei in der Flüssigkeit schwimmt, oder ob das Ausgleichgewicht am Haken E anliegt. War letzteres der Fall, so wurde das Tischchen, auf dem das Ausgleichgewicht ruht, so lange verstellt¹⁾, bis es den Haken des Tauchbügels nicht mehr berührte. Nun konnte die Arretierung der Waage gelöst und mittels eines Federwerkes letztere weitergespannt und beobachtet werden, ob der Nullzeiger der Waage dauernd auf Null steht. Falls letzteres nicht der Fall war, wurde durch Höhenänderung der Waage die Nullstellung des Zeigers wieder erreicht. Die Bewegung des Federwerkes war so abgepaßt worden, daß die Zeit für das Durchlaufen des letzten Milligrammbereichs ungefähr 2 Min. betrug. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß durch diese Vorrichtung ein gleichmäßiges, langsames und erschütterungsfreies Spannen der Torsionswaage erreicht wurde. Nachdem die Flüssigkeitshaut abgerissen war, wurden die Flüssigkeitströpfchen, die noch am Meßdraht hingen, und die ein Zeichen für gute Benetzung sind, mittels einer Borste weggenommen (das Gewicht der dabei zu entfernenden Tröpfchen beträgt ungefähr 0,3—0,5 mg). Für die Leergewichtsmessung wurde das Tischchen tiefer gestellt und so selbsttätig das Ausgleichgewicht angehängt. Die Messung des Leergewichts geschah folgendermaßen: Die Messung des Leergewichts ohne Rütteln lieferte einen bestimmten Wert. Wird nun der Rüttler an- und abgestellt, so wird, falls der Meniskus an irgendeiner Unebenheit des Rahmendrahtes ansetzte, oder wenn Randwinkelverschiedenheiten vorhanden waren, der Nullzeiger seine Lage verändert haben. Würde dies der Fall sein, so müßte die Waage so lange nachgestellt werden, bis nach dem Rütteln der Zeiger genau auf dem Nullstrich steht. Wie aus den bereits wiedergegebenen Werten der Tab. 2 zu ersehen ist, stimmen Leergewichtsmessung mit und ohne Rütteln voll-

1) Bei den Vorversuchen war der Bügel mittels eines Kokonfadens an der Waage befestigt. Hier und da mußte das Tischchen nachgestellt werden. Bei den endgültigen Messungen wurde der Kokonfaden durch einen Neusilberdraht ersetzt; hierbei war es dann nie nötig, das Tischchen nachzustellen.

kommen miteinander überein. Nach der Leergewichtsmessung wird der Meßdraht wieder in die Flüssigkeit gebracht und alles sich selbst überlassen. Nach ungefähr 5—10 Min. kann mit einer weiteren Messung begonnen werden. Für jeden Punkt wurden etwa 5—6 Einzelwerte bestimmt.

5. Meßergebnisse

a) Reines Wasser

In den nun folgenden Tabellen sind einige Daten wiedergegeben, wie sie bei Messungen mit einem Platin-Iridium-Bügel an destilliertem Wasser erhalten wurden. Die Leitfähigkeit des Wassers war dabei kleiner als $1,3 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{cm } \Omega}$ bei 16° C. In der ersten Spalte sind die Gewichte *A* angegeben, die nötig waren, um den Meßdraht von der Flüssigkeit loszureißen. In der zweiten finden sich die Werte *B* für die Leergewichtsmessung mit Rütteln. Die dritte Spalte gibt

Tabelle 3

Meßdrahtlänge 29,770 mm (20° C); Meßdrahtdurchmesser 0,090 mm;
Ausgleichgewicht 523,40 mg

<i>A</i> mg	<i>B</i> mg	<i>T</i> °C	(<i>A</i> — <i>B</i>) mg	(<i>A</i> — <i>B</i>) _{kor.} mg
34,26	39,78	0,05	5,52	5,57
34,32	39,78	0,05	5,46	5,51
34,29	39,75	0,05	5,46	5,51
34,27	39,78	0,05	5,51	5,56
34,27	39,75	0,05	5,48	5,53

Mittel: 5,53

Tabelle 4

Meßdrahtlänge 39,752 mm (20° C); Meßdrahtdurchmesser 0,090 mm
Ausgleichgewicht 694,90 mg

<i>A</i> mg	<i>B</i> mg	<i>T</i> °C	(<i>A</i> — <i>B</i>) mg	(<i>A</i> — <i>B</i>) _{kor.} mg
36,98	40,43	0,1	3,45	3,45
36,94	40,35	0,1	3,41	3,41
36,94	40,43	0,1	3,49	3,49
36,99	40,43	0,1	3,44	3,44
36,95	40,43	0,1	3,48	3,48
36,94	40,35	0,1	3,41	3,41

Mittel: 3,45

die Temperatur T an, bei der die Messung erfolgte. In der nächsten Spalte findet sich die Differenz der beiden Messungen und in der letzten ist die Temperaturkorrektion nach Angaben von Hrn. Moser¹⁾ für die Differenz $A-B$ angebracht.

Werden die Korrekturen vgl. S. 530 für Ausgleichgewicht und Meßdrahtlänge angebracht, so ergibt sich:

$$G_{\text{kor.}} = 473,7_0 \text{ mg} \quad \text{bzw.} \quad G_{\text{kor.}} = 628,9_1 \text{ mg}$$

$$l_{0,1^\circ} = 29,765 \text{ mm} \quad \text{bzw.} \quad l_{0,1^\circ} = 39,745 \text{ mm.}$$

Nach der von Hrn. Lenard²⁾ aufgestellten Formel läßt sich dann die Oberflächenspannung bestimmen zu

$$\alpha = \alpha' - r \left(\sqrt{2 \alpha' s} - \frac{2 \alpha'}{l} \right) + r^2 \left[\left(1 + \frac{\pi}{4} \right) s - \frac{3}{l} \sqrt{2 \alpha' s} \right]$$

worin bedeuten:

$$\alpha' = \frac{P' - P}{2l} = \frac{A + G - B}{2l};$$

r = Meßdrahtdurchmesser in mm;

l = Meßdrahtlänge in mm;

s = spez. Gewicht des Wassers bzw. der Lösung.

Nach dieser Formel errechnet sich der Wert für die Oberflächenspannung aus Messungen mit dem

$$3\text{-cm-Bügel zu } \alpha_{0,1^\circ} = 7,712_6 \text{ mg/mm},$$

$$4\text{-cm-Bügel zu } \alpha_{0,1^\circ} = 7,711_0 \text{ mg/mm}.$$

Hr. Lenard³⁾ zeigt, daß bei Verknüpfung von Messungen mit zweierlei Meßdrahtlängen nach untenstehender Formel verschiedene Einflüsse, wie Randwirkungen auf den Meßdraht u. dgl. mehr, sich selbständig aus dem Endresultat ausschalten. Die Formel hierfür lautet:

$$\alpha = \alpha_2 + (\alpha_2 - \alpha_1) \frac{l_1}{l_2 - l_1}.$$

Die gefundenen Werte in diese Beziehung eingeführt liefert:

$$\alpha_{0,1} = 7,706_1 \text{ mg/mm}.$$

1) H. Moser, a. a. O. S. 1008.

2) P. Lenard, a. a. O. S. 396.

3) P. Lenard, a. a. O. S. 397.

Wird der so gefundene Wert für die Oberflächenspannung nach der von Hrn. Moser¹⁾ aufgestellten Formel auf 18° C bzw. 0° C umgerechnet, so ergibt dies:

$$\alpha_{18^\circ} = 7,429_3 \text{ mg/mm}, \quad \alpha_{0^\circ} = 7,707_7 \text{ mg/mm}.$$

Nach vorsichtiger Schätzung besitzen diese mit der Tauchbügelmethode gemessenen Werte eine Genauigkeit von mindestens 0,022 Proz. Dieser Wert $\alpha_{18^\circ} = 7,429_3 \text{ mg/mm}$ schließt sich sehr gut an den Wert $\alpha_{18^\circ} = 7,431 \text{ mg/mm} \pm 0,1 \text{ Proz.}$ an, wie ihn Hr. Moser²⁾ gefunden hat. Es erübrigt sich daher, hier weitere Werte anderer Beobachter anzuführen, da bereits Hr. Moser dies ausführlich getan hat mit dem Ergebnis, daß die einzelnen Werte für die Oberflächenspannung jeweils innerhalb der Fehlergrenzen der betreffenden Methode vollkommen übereinstimmen.

Wie aus den bereits mitgeteilten Tabellen 3 und 4 zu ersehen ist, stimmen die einzelnen Werte, wie sie für A—B erhalten wurden, auf $\pm 0,04 \text{ mg}$ überein. Dieselbe gute Übereinstimmung der Einzelmessungen untereinander war bei jeder Meßreihe der Fall. Auffallenderweise zeigen jedoch die einzelnen Mittel der verschiedenen Meßreihen für reines Wasser untereinander eine weitaus schlechtere Übereinstimmung, wie aus der Tab. 5 zu ersehen ist. Dieser Unterschied ist zu groß, um als Meßfehler bezeichnet zu werden. Eingehende Versuche haben ergeben, daß diese Verschiedenheit der Mittelwerte keinen Zusammenhang zeigt mit der Leitfähigkeit des Wassers, die, wie bereits erwähnt, stets kleiner war als $1,3 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{cm } \Omega}$.

Doch wäre es denkbar, daß diese Verschiedenheit ihre Ursache in der Temperatur des Wassers haben könnte. Nach der von Hrn. Moser³⁾ aufgestellten Formel für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung würde diese Schwankung der Mittelwerte um $\pm 0,1 \text{ mg}$ für den 3-cm-Bügel ungefähr einer Temperaturschwankung von etwa $\pm 0,1^\circ \text{ C}$ ent-

1) H. Moser, a. a. O. S. 1008.

2) H. Moser, a. a. O. S. 998.

3) H. Moser, a. a. O. S. 1008. $\alpha_t = \alpha_0 - 0,0151 \times t - 0,0000202 \times t^2$.

sprechen. Diese Temperaturdifferenz könnte sich an der Oberfläche sehr gut halten und es könnten daher diese Schwankungen als Temperaturschwankungen anzusprechen sein, wenn nicht die folgenden Kurven der Fig. 7, 8, 9 einwandfrei zeigen würden, daß diese Annahme falsch ist. Wie aus diesen Kurven zu ersehen ist, zeigen die gemessenen Werte, wenn sie auf einen gemeinsamen Nullpunkt bezogen werden, eine sehr gute Übereinstimmung. Die Verschiedenheit der Mittelwerte muß demnach damit erklärt werden, daß die Oberflächenspannung des Wassers Schwankungen unterworfen ist. Diese Schwankungen werden größtenteils auf Spuren gelöster flüchtiger Stoffe, die sich stets in wechselnder Menge in der Luft vorfinden, zurückzuführen sein, dabei ist nicht ausgeschlossen, daß ein kleiner Teil der Schwankungen auch von dem verschieden großen Luftgehalt¹⁾ des Wassers herrühren kann. Andererseits kann aber auch die Vermutung, daß diese Schwankungen des Wertes der Oberflächenspannung mit Konstitutionsänderungen des Wassers zusammenhängen, nicht ohne weiteres von der Hand gewiesen werden, zumal die Messungen bei der Temperatur 0,1° C erfolgten. Werden diese Schwankungen für den Absolutwert des Wassers berücksichtigt, so ergibt sich als mittlerer Wert:

$$\alpha_{0^{\circ}} = 7,706_0 \text{ mg/mm}, \quad \alpha_{18^{\circ}} = 7,427_7 \text{ mg/mm}$$

oder umgerechnet auf absolutes Maß, wenn die Erdbeschleunigung in Heidelberg 980,99 cm/sec² ist:

$$\alpha_{0^{\circ}} = 75,59_7 \text{ Dyn/cm}, \quad \alpha_{18^{\circ}} = 72,86_3 \text{ Dyn/cm}.$$

Die absolute Genauigkeit, die diese Werte beanspruchen dürfen, ist nach vorsichtiger Schätzung mindestens $\pm 0,044$ Proz. Sie stellen somit die beste Kenntnis von der Spannung einer mit feuchter Luft in Berührung befindlichen Wasseroberfläche dar. Mit Hilfe dieser Werte und dem, wie ihn der 3- bzw. 4-cm-Bügel allein liefert, läßt sich in einfacher Weise der Formfaktor für den betreffenden Bügel bestimmen. Damit ist die Möglichkeit gegeben, mit einer Meßdrahtlänge allein den

1) A. Gradenwitz, a. a. O. S. 10; A. Kleine, Diss. Münster, S. 9. 1908.

wahren Wert für die Oberflächenspannung zu bestimmen. Die Formel lautet:

$$\alpha_w = k + \alpha_{(\text{Bügel})} \text{ mg/mm.}$$

Für den zu den Messungen verwandten Bügel ist $k = -0,006 \text{ mg/mm.}$

b) Lösungen

Die Messungen an Salzlösungen bereiteten im Vergleich zu denen des reinen Wassers keine vermehrten Schwierig-

Tabelle 5

m g Äq./Ltr.	(A—B) mg	Korrektion mg	(A—B) kor. mg
1. LiCl			
0	- 5,45	—	- 5,45
0,0131	- 5,24	- 0,02	- 5,26
0	- 5,64	—	- 5,64
0,0315	- 5,12	- 0,04	- 5,16
0,0774	- 4,57	- 0,10	- 4,67
0,1152	- 4,11	- 0,15	- 4,26
0,1696	- 3,58	- 0,22	- 3,80
0	- 5,63	—	- 5,63
0,1797	- 3,48	- 0,24	- 3,72
0	- 5,51	—	- 5,51
0,0474	- 4,80	- 0,06	- 4,86
0,0915	- 4,29	- 0,12	- 4,41
0,1466	- 3,65	- 0,19	- 3,84
0,1825	- 3,36	- 0,24	- 3,60
2. NaCl			
0	- 5,57	—	- 5,57
0,0119	- 5,40	- 0,02	- 5,42
0,0295	- 5,09	- 0,06	- 5,15
0,0789	- 4,44	- 0,18	- 4,62
0	- 5,51	—	- 5,51
0,0547	- 4,75	- 0,12	- 4,87
0,0834	- 4,34	- 0,19	- 4,53
0,1132	- 3,90	- 0,25	- 4,15
0,1500	- 3,47	- 0,33	- 3,80
3. KCl			
0	- 5,58	—	- 5,58
0,0121	- 5,38	- 0,03	- 5,41
0,0339	- 5,04	- 0,08	- 5,12
0,0618	- 4,66	- 0,15	- 4,81
0,0901	- 4,21	- 0,23	- 4,44
0,1201	- 3,84	- 0,31	- 4,15
0,1492	- 3,58	- 0,38	- 3,96
0	- 5,45	—	- 5,45
0,1616	- 3,40	- 0,40	- 3,80

keiten. Die Einzelmessungen für $A-B$ zeigen auch hier dieselbe gute Übereinstimmung wie die an reinem Wasser. In der Tab. 5 sind die Mittelwerte angegeben, wie sie erhalten wurden bei Messungen mit einem Platin-Iridium-Bügel von 3 cm Meßdrahtlänge für die verschiedenen Konzentrationen der Chloride von Li, Na und K. Wie schon erwähnt, hatte das Wasser, mit dem die Lösungen hergestellt wurden, eine Leitfähigkeit, die kleiner war als

$$1,3 \times 10^{-8} \frac{1}{\text{cm } \Omega}.$$

Die Ergebnisse sind so zusammengestellt, daß sich in der ersten Spalte die Konzentration in g Äq./Ltr. und in der folgenden die auf die Temperatur 0°C reduzierten Differenzen in mg zwischen Haut- und Leergewichtsmessung wiedergegeben sind. In der Spalte 3 sind die jeweiligen Werte für die Änderung der Größe des Ausgleichgewichtes durch Auftrieb ange-

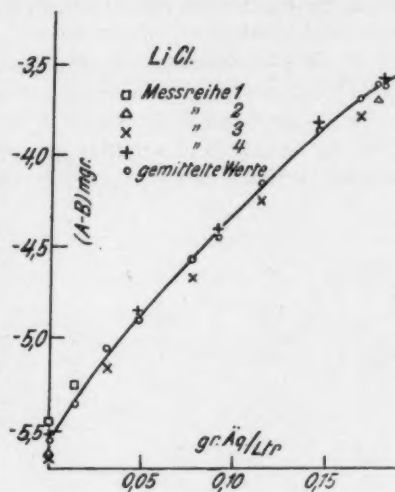


Fig. 6

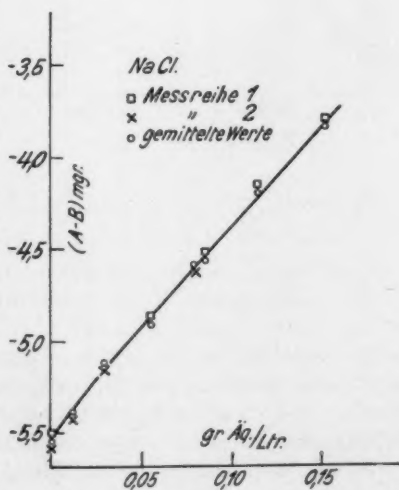


Fig. 7

geben. In der letzten Spalte unter $(A-B)_{\text{kor.}}$ sind diese Korrekturen angebracht.

Die Werte der letzten Spalte vorstehender Tabelle finden sich in den folgenden Kurven Fig. 6, 7, 8 wieder.

Wie aus der Tab. 5 bzw. den Kurven 6, 7 und 8 zu ersehen ist, schwankt das Mittel von $A-B$ für reines Wasser zwischen $-5,45$ und $-5,64$ mg. Als mittlerer Wert aus

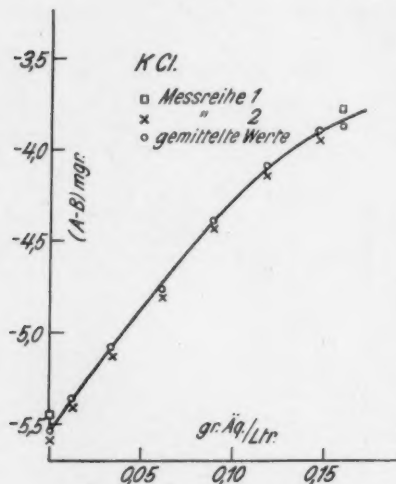


Fig. 8

daß die Ursache der Verschiedenheit der Anfangswerte bei dem destillierten Wasser selbst zu suchen ist.

Aus den so gemittelten Kurven sind die Werte entnommen, wie sie in den Spalten 1 und 2 der Tab. 6 wiedergegeben sind. In der Spalte 3 findet sich die Dichte und in der folgenden ist der Wert für die Oberflächenspannung angegeben, wie er nach der von Hrn. Lenard¹⁾ aufgestellten Formel erhalten wird. In der nächsten Spalte ist der wahre Wert für die Oberflächenspannung für die betreffende Salzlösung angegeben. Wird mit α_0 der Wert für die Oberflächenspannung für reines Wasser

1) P. Lenard a. a. O. S. 396.

diesen Daten ergibt sich $-5,54$ mg. Die auf diesen Punkt $-5,54$ als Ausgangspunkt bezogenen Werte der verschiedenen Meßreihen liefern die mit \circ gekennzeichneten Punkte, durch die dann die Kurven gelegt werden. Dabei zeigt sich, daß durch diese Korrektur auf einen gemeinsamen Anfangspunkt die Werte in dem Maße, wie sie gestreut haben, wieder zusammenrücken.

Durch diese Feststellung dürfte einwandfrei nachgewiesen sein,

und mit α der der Lösung bezeichnet, so stellt die Differenz $\alpha - \alpha_0$ die Erhöhung der Oberflächenspannung dar. Dieser Wert findet sich in der Spalte 6. In der letzten Spalte ist die prozentische molekulare Änderung der Oberflächenspannung $\Delta\alpha$ der Lösung gegen die des reinen Wassers angegeben.

Tabelle 6

m g Äq./Ltr.	$A - B$ mg	s_m g/cm ³	α mg/mm	α_w mg/mm	$\alpha - \alpha_0$ mg/mm	$\Delta\alpha =$ $100 \frac{\alpha - \alpha_0}{m \alpha_0}$ 1/g Äq./Ltr.
1. LiCl						
0	-5,54	0,99987	7,712 ₆	7,706 ₆	0	—
0,015	-5,31	1,00026	7,716 ₆	7,709 ₆	0,0036	3,11
0,030	-5,12	1,00065	7,719 ₆	7,712 ₇	0,0067	2,90
0,050	-4,87	1,00118	7,723 ₆	7,717 ₆	0,0110	2,84
0,075	-4,59	1,00183	7,728 ₆	7,721 ₆	0,0156	2,70
0,100	-4,32	1,00249	7,732 ₆	7,726 ₆	0,0199	2,58
0,125	-4,08	1,00314	7,736 ₆	7,730 ₆	0,0240	2,44
0,150	-3,85	1,00380	7,740 ₆	7,733 ₆	0,0277	2,40
0,180	-3,63	1,00458	7,743 ₆	7,737 ₆	0,0312	2,25
2. NaCl						
0	-5,54	0,99987	7,712 ₆	7,706 ₆	0	—
0,015	-5,33	1,00054	7,716 ₆	7,709 ₆	0,0034	2,95
0,030	-5,15	1,00121	7,719 ₆	7,712 ₇	0,0063	2,74
0,050	-4,91	1,00210	7,722 ₆	7,716 ₆	0,0100	2,60
0,075	-4,63	1,00322	7,727 ₆	7,720 ₆	0,0148	2,55
0,100	-4,36	1,00434	7,731 ₆	7,725 ₆	0,0197	2,49
0,125	-4,08	1,00546	7,736 ₆	7,729 ₆	0,0238	2,47
0,150	-3,81	1,00657	7,740 ₆	7,734 ₆	0,0282	2,44
3. KCl						
0	-5,54	0,99987	7,712 ₆	7,706 ₆	0	—
0,015	-5,33	1,00062	7,716 ₆	7,709 ₆	0,0034	2,94
0,030	-5,13	1,00137	7,719 ₆	7,712 ₇	0,0066	2,88
0,050	-4,87	1,00237	7,723 ₆	7,716 ₆	0,0108	2,82
0,075	-4,57	1,00362	7,728 ₆	7,721 ₆	0,0156	2,71
0,100	-4,29	1,00487	7,732 ₆	7,726 ₆	0,0202	2,62
0,130	-4,03	1,00637	7,737 ₆	7,730 ₆	0,0245	2,45
0,160	-3,86	1,00787	7,739 ₆	7,733 ₆	0,0272	2,20

Um Irrtümer hinsichtlich der Genauigkeit bei den soeben mitgeteilten Meßergebnissen vorzubeugen, sei nochmals hervor-
gehoben, daß die Relativmessungen eine Genauigkeit von min-
destens $\pm 0,011$ Proz. besitzen, während die Absolutwerte mit
einer Genauigkeit von $\pm 0,044$ Proz. angegeben werden können.
In den folgenden Kurven (Fig. 9—14) finden sich diese Er-
gebnisse wieder.

6. Vergleich der Ergebnisse mit denen anderer Beobachter

Auf Grund dessen, was zu Anfang über die Meßgenauigkeit der bisherigen Methoden gesagt wurde, ist es erklärlich, daß

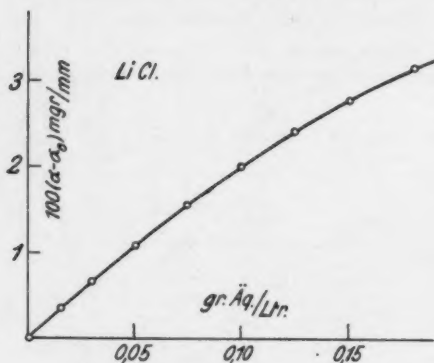


Fig. 9

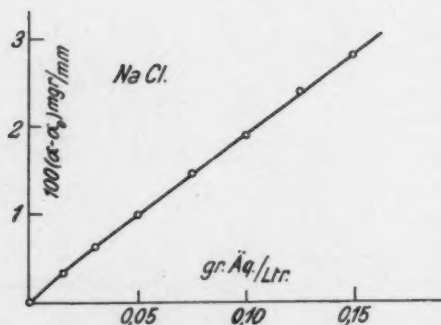


Fig. 10

des hinzugegebenen oder weggenommenen Quecksilbers läßt sich dann leicht die Höhenänderung, die der Meniskus erfahren hatte, berechnen. Schon die Tatsache, daß die Versuchsflüssigkeit dauernd in Berührung mit einer Quecksilberoberfläche war, bedingt, daß die Versuchsweise nicht als

1) A. Gradenwitz, a. a. O. S. 3 ff.

bis jetzt nur zwei Beobachtersich mit dem Studium stark verdünnter Lösungen befaßt haben. Wenn ihre Methode auch keine Absolutwerte lieferte, waren trotzdem die gefundenen Resultate, im Vergleich mit denen dieser Untersuchung, sehr gut. Hr. Gradenwitz¹⁾ hatte für seine Untersuchung die Steighöhenmethode dahin abgeändert, daß er nicht die absolute Steighöhe in der Röhre maß, sondern durch

Hinzugabe bzw. Hinwegnahme von Quecksilber, das als Bodenflüssigkeit diente, den Meniskus stets auf dieselbe Höhe brachte. Aus dem Gewicht

vollk
dies
blec
Voru
von
wit
wurd
störe
hatte
schli
einer
Glas
Es i
lich,
stell
den
anla
Qu
seine
Mess
etwa
erset
ne,
ten v
den v
aufn
seine
die M
gehen
Weit
liche
der V
nung
naig
sunge
wür
Kle

vollkommen einwandfrei bezeichnet werden kann. Es ist in dieser Hinsicht sehr bemerkenswert, daß ein Rührer aus Nickelblech, der bei den Voruntersuchungen von Hrn. Gradenwitz verwendet wurde, die Messung störend beeinflusst hatte, so daß er schließlich durch einen solchen aus Glas ersetzt wurde. Es ist verwunderlich, daß diese Feststellung Hrn. Gradenwitz nicht veranlaßt hat, das Quecksilber bei seinen endgültigen Messungen durch etwas anderes zu ersetzen. Hr. Kleine, der die Arbeiten von Hrn. Gradenwitz wieder aufnahm, hat für seine Untersuchung die Methode dahingehend abgeändert. Weitere wesentliche Änderungen der Versuchsanordnung, die die Genauigkeit der Messungen erhöhen würden, hat Hr. Kleine¹⁾ nicht

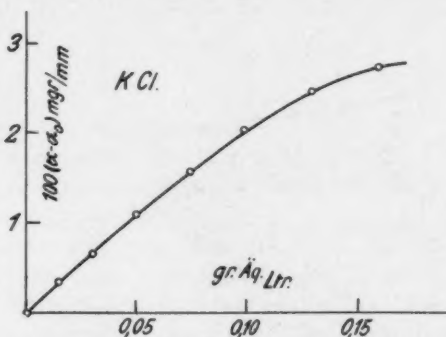


Fig. 11

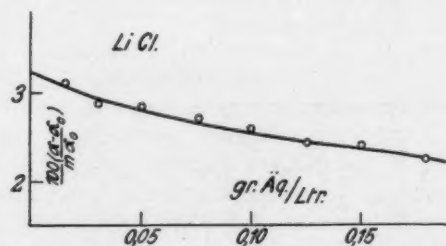


Fig. 12

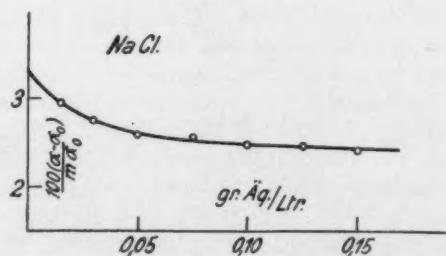


Fig. 13

1) A. Kleine, a. a. O. S. 7 ff.

vorgenommen. Wie aus der Tab. 7 zu ersehen ist, stimmt der relative Gang der Werte von Hrn. Gradenwitz mit denen

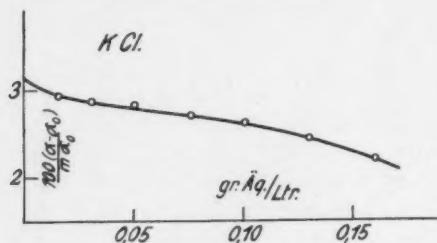


Fig. 14

der vorliegenden Untersuchung gut überein. Schlechter wird die Übereinstimmung, wenn nach den Absolutwerten gefragt wird. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen indes den Schluß berechtigt erscheinen, diese Abweichungen in den Absolutwerten auf Einflüsse des Randwinkels zurückzuführen. Mit derselben Ursache ist auch die Verschiedenheit der mit ein und derselben Methode von den Herren Gradenwitz und Kleine erhaltenen Werte für KNO_3 zu erklären.

Tabelle 7

m $g. KCl./Ltr.$	$\Delta \alpha$ Gradenwitz	$\Delta \alpha$ Schwenker	m $g. KCl./Ltr.$	$\Delta \alpha$ Gradenwitz	$\Delta \alpha$ Schwenker	m $g. KCl./Ltr.$	$\Delta \alpha$ Gradenwitz	$\Delta \alpha$ Schwenker
LiCl			NaCl			KCl		
0,00	4,11	3,23	0,00	2,64	3,23	0,00	2,90	3,05
0,033	3,60	2,93	0,020	2,61	2,87	0,031	2,39	2,86
0,084	3,12	2,51	0,059	2,33	2,55	0,052	2,38	2,78
—	—	—	0,093	2,30	2,50	0,093	2,37	2,63
—	—	—	0,121	2,30	2,50	0,124	2,16	2,49
—	—	—	—	—	—	0,150	2,13	2,30

7. Besprechung der Ergebnisse

Hr. Heydweiller¹⁾, unter dessen Leitung auch die Untersuchungen der Herren Gradenwitz und Kleine durchgeführt wurden, hat die Arbeiten über Oberflächenspannung, die bis zum Jahre 1910 veröffentlicht waren, von einem einheitlichen

1) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. 33. S. 145. 1910.

Gesichtspunkt aus neu bearbeitet. Dabei kommt Hr. Heydweiller zu dem Ergebnis, daß die Abhängigkeit von $\Delta\alpha = \frac{\alpha - \alpha_0}{m\alpha_0}$ von der Konzentration in g-Äquivalenten sich durch die Beziehung

$$\Delta\alpha = A \cdot i + B \cdot (1 - i) + C \cdot m$$

darstellen läßt.

Dabei bedeuten: i = Dissoziationsgrad,

m = mittlere Konz. in g Äq./Ltr.

A, B, C = Konstanten, deren Größe von Salz zu Salz wechselt.

Herr Heydweiller zeigt nun, daß die Werte für die Oberflächenspannung, die man nach vorstehender Beziehung errechnet, maximal um $\pm 0,2$ v. H. vom wahren Wert der Oberflächenspannung abweichen. Mit dieser Beziehung hat Hr. Heydweiller versucht, die Erhöhung der Oberflächenspannung darzustellen als Gesamtwirkung aus drei Einzelwirkungen.

1. Einfluß der Ionen $A \cdot i$,
2. Einfluß der nichtdissoziierten Salzoleküle $B \cdot (1 - i)$,
3. Einfluß der Kohäsion des gelösten Körpers $C \cdot m$.

Überlegungen, die auf Grund neuerer Untersuchungen in diesem Zusammenhang durchgeführt werden, zeigen, daß es nicht gestattet ist, die Unterteilung in dieser Art und Weise durchzuführen. Es steht also in voller Anerkennung der Tatsache, daß die aufgestellte Formel im großen und ganzen den Verlauf von $\Delta\alpha$ mit der Konzentration gut wiedergibt, eine genauere Deutung der Kurve bzw. der sie darstellenden Formel noch aus.

Hr. Lenard hat sich eingehend mit der Frage nach den Kraftverhältnissen, denen komplexe Moleküle unterliegen, befaßt und hat hierdurch eine verfeinerte Vorstellung über den Aufbau der äußersten Molekülschichten bei Flüssigkeiten geben können. Es wird sich zeigen, daß mit Hilfe dieser Anschauungen die experimentell gefundene Abhängigkeit von $\Delta\alpha$ mit der Konzentration sich einwandfrei deuten läßt. Weiterhin wird es möglich sein, einiges über den Einfluß der positiven und negativen Ionen auf die Oberflächenspannungserhöhung auszusagen.

Der Wasserfalleffekt¹⁾ zeigt, daß bei reinem Wasser, sowie bei den Lösungen eine elektrische Doppelschicht in der Oberfläche besteht und zwar ist, wie die Versuche ergeben, die äußerste Molekülschicht stets negativ geladen, während die positive Ladung in einer bestimmten Tiefe zu suchen ist. Die Ladungsverteilung in der Oberflächenschicht, sowie die Größe der Potentialdifferenz²⁾ sind durch experimentelle Untersuchungen einwandfrei sichergestellt.

Vorerwähnte Tatsachen, sowie das von Hrn. Lenard³⁾ aufgestellte Gesetz⁴⁾

$$\mu_1 = \mu \frac{v}{V}$$

worin bedeuten:

μ_1 = Konzentration in der Oberflächenschicht,

μ = Konzentration im Innern der Lösung,

V = Volumen des Lösungsmoleküls,

v = Volumen des Lösungsmittelmoleküls,

sollen den Betrachtungen zugrunde gelegt werden. Diese Überlegungen unter Beachtung der Tatsache, daß zweierlei Ionen in der Lösung vorhanden sind und daß ihre Größe nicht ganz unabhängig von der Konzentration ist, durchgeführt, liefern das Ergebnis, daß die relative Konzentration in der Oberfläche, die durch die bestehende Potentialdifferenz bei äußerst verdünnten Lösungen sehr groß gewesen ist, mit wachsender Konzentration stark abnimmt. Dieser Abnahme der relativen Oberflächenkonzentration wirken entgegen einmal die infolge der Massenkraft sich neu ausbildende Potentialdifferenz⁵⁾, die jedoch gleich nach ihrem Entstehen nahezu

1) P. Lenard, Sitzungsberichte d. Hdbg. Akad. A. 18. S. 6. 1910; W. Busse, Ann. d. Phys. 76. S. 493. 1925; A. Bühl, Ann. d. Phys. 83. S. 1207. 1927.

2) A. Bühl, Ann. d. Phys. 84. S. 211. 1927.

3) P. Lenard, a. a. O. S. 16.

4) Inhaltlich ist letzteres Gesetz gleichbedeutend mit dem Satz von Quincke, der besagt, daß in der Oberfläche von Lösungen selbst Konzentrationsunterschiede auftreten und zwar Konzentrationsvermehrung, wenn der Stoff die Oberflächenspannung vermindert, und Verminderung, wenn er sie erhöht.

5) Diese Überlegungen werden durch die beim Studium des Wasserfalleffektes erlangte Kenntnis voll und ganz bestätigt. Hr. Busse fand, daß die Neutralisation der Potentialdifferenz in der Oberfläche bei keiner Konzentration vollständig wird (W. Busse a. a. O. S. 512).

vollkommen wieder ausgeglichen wird, und das mit wachsender Konzentration abnehmende Volumen der Ionen. Wenn mit wachsender Konzentration neben den Ionen auch undissoziierte Salz-moleküle in der Lösung auftreten, so beeinflussen letztere die gefundenen Ergebnisse nur insofern, als der Wiederanstieg der relativen Oberflächenkonzentration nicht so rasch erfolgt. In Abhängigkeit von der Konzentration wird nach vorstehendem für die relative Zahl der komplexen Moleküle in der Oberfläche nebenstehende Abhängigkeit zu erwarten sein. Es ist vorerst nicht möglich, direkt experimentell die oben dargestellte Abhängigkeit nachzuprüfen, doch kann aus Beobachtungen der

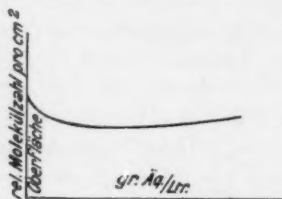


Fig. 15

Oberflächenspannungserhöhung geschlossen werden, ob die gemachten Überlegungen der Wirklichkeit entsprechen. Wohl kann die gemessene Erhöhung nicht direkt proportional der Molekülzahl in der Oberfläche gesetzt werden, da erstere auch eine Funktion der Masse ist. Wie die Kurven für $\alpha - \alpha_0$ in Abhängigkeit von der Konzentration (Fig. 9, 10 und 11) zeigen, besitzen alle drei Salze in dem Konzentrationsbereich von 0 bis etwa 0,13 normal dieselbe Erhöhung der Oberflächenspannung. (Die sich zeigende Verschiedenheit liegt innerhalb der maximalen Fehlergrenze.) Es darf daher in diesem Konzentrationsbereich angenommen werden, daß die Oberflächenspannungserhöhung nur abhängig ist von der Konzentration in g Äq.-Ltr., also nur von der Zahl und nicht von der Art der Moleküle bzw. Ionen. Bei diesen Betrachtungen war noch nicht berücksichtigt worden, daß in der Oberfläche eine andere Konzentration besteht als im Innern der Lösung. Da die Beobachtungen gezeigt haben, daß die Oberflächenspannungserhöhung einerseits unabhängig von der Art der gelösten Moleküle, andererseits aber eine Funktion der Masse ist, ergibt sich, daß in dem betrachteten Konzentrationsbereich in bezug auf die Oberflächenspannungserhöhung Anzahl und Masse einander äquivalent sind. Da die Konzentration in der Oberfläche proportional dem Quotient v/V ist, liefert

vorstehende Feststellung die Beziehung, daß bei vollkommen dissoziierten Lösungen das Volumen eines Ions in der Oberfläche proportional seiner Masse ist.

Den Kurven Fig. 9, 10 und 11 ist noch zu entnehmen, daß die Steilheit derselben mit wachsender Konzentration abnimmt. Da die Zahl der Ionen, die sich bei gleicher äquivalenter Konzentration in der Oberflächenschicht befinden, umgekehrt proportional ihrem Volumen bzw. ihrer Masse und die Oberflächenspannungserhöhung direkt proportional der Zahl und Masse der Ionen ist, gibt die Steilheit der $\alpha - \alpha_0$ -Kurve in Abhängigkeit von der Konzentration ein Maß für die relative Zahl der Ionen, die sich bei der betreffenden Konzentration in der Oberflächenschicht vorfinden. Damit ist aber ein Mittel gefunden, um die theoretischen Betrachtungen direkt nachprüfen zu können. Es werden daher die Kurven 9, 10 und 11 dergestalt umgerechnet, daß wieder als Abszisse die Konzentration in g Äq./Ltr. und als Ordinate die Werte für $\Delta\alpha = \frac{\alpha - \alpha_0}{m \alpha_0}$ aufgetragen werden (vgl. Fig. 12, 13, 14). Da die Verschiedenheit der drei Kurven innerhalb der maximalen Fehlergrenze liegt, soll hier vorerst nur das Gemeinsame betrachtet werden. Der steile Abfall der Kurven bei kleinen Konzentrationen entspricht voll und ganz dem, was bei den theoretischen Betrachtungen über die relative Molekülzahl in der Oberfläche ausgesagt wurde. Werden damit noch die entsprechenden, von Hrn. Heydweiller aufgestellten Kurven, die in ihrem relativen Gang voll und ganz mit denen dieser Untersuchung übereinstimmen, die sich jedoch auf einen größeren Konzentrationsbereich erstrecken, verglichen, so findet sich übereinstimmend derselbe typische Kurvenverlauf wieder.

Wie bereits erwähnt können innerhalb der maximalen Fehlergrenze in dem Konzentrationsbereich von 0 bis etwa 0,13 normal alle 3 Kurven durch eine Gemeinsame ersetzt werden. Doch zeigen die meisten Punkte keinen so großen mittleren Fehler, als daß es nicht gestattet wäre, eine noch größere Genauigkeit für die Messungen anzunehmen. Nahelegend ist es, die Verschiedenheit der Kurven in Zusammenhang zu bringen mit der bei wachsender Konzentration verschieden rasch abnehmenden Ionengröße.

Wesen

F
Oberfl
Oberfl
Anteil
holtz

wer

Mit F
denen
sich k
gefun
Oberf
nicht
Oberf
Flüss
werde
DK
DK

Ein V
differ
in Ab
Zusan

zogen
Oberf
zu su
elekt
Größ
Einfl
wahr
rasch

Es ist noch zu beachten, daß das elektrische Feld in der Oberfläche nicht nur Konzentrationsändernd wirkt und so die Oberflächenspannung beeinflusst, sondern daß es selbst einen Anteil an der Oberflächenspannung hat gemäß der Helmholtz'schen Beziehung

$$\Theta_a = \frac{D}{8\pi d} V^2$$

wenn Θ_a = Oberflächenspannungsänderung in Erg/cm²,

D = Dielektrizitätskonstante,

d = Abstand der Doppelschicht,

V = Potentialdifferenz der elektrischen Doppelschicht.

Mit Hilfe dieser Beziehung und der von Hrn. Bühl¹⁾ gefundenen Werte für $d = 80 \cdot 10^{-8}$ cm und $V = 5,5$ Millivolt läßt sich bei der Annahme von D der Wert für Θ_a bzw. aus dem gefundenen Θ_a der Wert für die Dielektrizitätskonstante der Oberflächenschicht bestimmen. Da nach dem Vorangegangenen nicht anzunehmen ist, daß die Dielektrizitätskonstante in der Oberflächenschicht denselben Wert besitzt wie im Innern der Flüssigkeit, können nur Grenzbetrachtungen durchgeführt werden.

$DK = 80$ ergibt $\Theta_a = \sim 0,108$ Dyn/cm bzw. $\sim 0,010$ mg/mm

$DK = 1$ ergibt $\Theta_a = \sim 0,0013$ Dyn/cm bzw. $\sim 0,00013$ mg/mm.

Ein Vergleich der entsprechenden Kurven für die Potentialdifferenz mit denen der Oberflächenspannung Fig. 9, 10 und 11 in Abhängigkeit von der Konzentration läßt keinen direkten Zusammenhang erkennen.

Aus dieser Feststellung könnte zunächst der Schluß gezogen werden, daß der Beitrag des elektrischen Feldes zur Oberflächenspannung innerhalb der Fehlergrenze der Methode zu suchen ist. Diese Annahme würde gestatten, für die Dielektrizitätskonstante in der Oberfläche als Grenzwert die Größe 10 anzugeben. Es ist jedoch zu beachten, daß der Einfluß des elektrischen Feldes auf die Oberflächenspannung wahrscheinlich noch überdeckt wird durch die verschieden rasche Abnahme der Ionengröße bei wachsender Konzentration,

1) A. Bühl, Ann. d. Phys. 87. S. 894. 1928.

so daß es nicht möglich ist, aus diesen Untersuchungen allein etwas über die Größe der Dielektrizitätskonstante in der Oberflächenschicht auszusagen.

8. Zusammenfassung

1. Die von den Herren Lenard, von Dallwitz-Wegener und Zachmann ausgebildete Bügelmethode zur Bestimmung der Oberflächenspannung wurde soweit verfeinert, daß es jetzt möglich ist, den Wert der Oberflächenspannung mit einer Genauigkeit von $\pm 0,022$ Proz. anzugeben. Wird die Tauchbügelmethode nur für Relativmessungen verwandt, so können Unterschiede von $\pm 0,011$ Proz. noch mit Sicherheit nachgewiesen werden.

2. Mit dieser verfeinerten Bügelmethode wird der Wert der Oberflächenspannung für reines Wasser bestimmt. Es zeigte sich dabei, daß die Genauigkeit der Methode nicht voll und ganz ausgenutzt werden konnte, da Spuren von flüchtigen Stoffen sowie möglicherweise wechselnder Luftgehalt des Wassers bzw. der Lösungen die Messungen störend beeinflussen. Es ist daher die Genauigkeit, mit der der Wert für die Oberflächenspannung angegeben werden kann, $\pm 0,044$ Proz.¹⁾

Er ergibt sich zu

$$\alpha_{0^\circ} = 7,706_0 \text{ mg/mm} \quad \alpha_{18^\circ} = 7,427_7 \text{ mg/mm},$$

$$\alpha_{0^\circ} = 75,59_7 \text{ Dyn/cm} \quad \alpha_{18^\circ} = 72,86_3 \text{ Dyn/cm}.$$

3. Es wird weiter die Oberflächenspannung der wäßrigen Lösungen von LiCl, NaCl und KCl in dem Konzentrationsintervall von 0 bis etwa 0,15 normal untersucht. Dabei ergibt sich, daß alle drei Salze bei gleicher Konzentration in g Äq./Ltr. innerhalb der Fehlergrenze dieser Methode dieselbe Oberflächenspannungserhöhung zeigen.

4. Ein Vergleich der Ergebnisse dieser Untersuchung mit denen von Hrn. Gradenwitz zeigt eine sehr gute Übereinstimmung des relativen Kurvenverlaufs der $\Delta\alpha$ -Kurve in Abhängigkeit von der Konzentration.

1) Man vergleiche die mit der Bügelmethode erreichbare Genauigkeit mit den Angaben über die Kenntnis der Oberflächenspannung des Wassers in dem von den Herren F. Auerbach u. W. Hort herausgegebenen Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik Bd. VII, S. 110 u. 111.

5. Mit Hilfe der von Hrn. Lenard entwickelten neueren Vorstellung über den Aufbau der Oberflächenschicht wird eine Deutung der von Hrn. Heydweiller aufgestellten Kurven gegeben. Dabei ergibt sich eine vollkommene Übereinstimmung zwischen den zu erwartenden und den experimentell gefundenen Daten. Die Betrachtungen führen weiter zu dem Ergebnis, daß das Volumen der Ionen (komplexen Moleküle) bei vollkommen dissoziierten Lösungen in der Oberflächenschicht proportional ihrer Masse ist und daß, von einem spezifischen Einfluß des Ladungszeichens der Ionen auf die Oberflächenspannungserhöhung nicht gesprochen werden kann. Die Proportionalität des Ionenvolumens mit der Masse kann dahin gedeutet werden, daß die untersuchten Ionen in den verdünnten wäßrigen Lösungen überwiegend aus demselben Stoff — wohl also Wasser — bestehen, was als erneuter Hinweis auf die reichliche Wasseranlagerung der Ionen erscheint. Die Helmholtzsche Formel, das Ergebnis der Messungen der Potentialdifferenz und der Oberflächenspannung lassen keinen eindeutigen Schluß über die Dielektrizitätskonstante in der Oberflächenschicht zu.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. P. Lenard und unter Leitung von Hrn. Prof. Dr. Ferd. Schmidt im Radiolog. Institut der Universität Heidelberg ausgeführt.

Es sei mir gestattet an dieser Stelle beiden Herren, meinen hochgeschätzten Lehrern, für ihre stete Anteilnahme und fördernden Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Heidelberg, den 22. Juli 1931.

(Eingegangen 23. Juli 1931)

Experimentelle Untersuchungen über Diffusion von Flüssigkeiten

Von Ernst Münter

(Mit 20 Figuren)

Einleitung

Die vorliegende Arbeit macht es sich zur Aufgabe, Diffusionskoeffizienten von Flüssigkeiten zu messen und zwar im Prinzip nach der Wienerschen Methode.¹⁾ Der Grundgedanke dieses Verfahrens ist bekanntlich, das Gefälle des Brechungsindex zu verschiedenen Zeiten durch die Krümmung eines Lichtstrahls zu ermitteln. Tut man dies in allen möglichen Höhen, so kennt man das Gefälle des Brechungsindex (und durch Integration den Brechungsindex) als Funktion der Höhe. Daraus ergibt sich die Konzentration in ihrer Abhängigkeit von der Höhe und der Zeit und somit schließlich der Diffusionskoeffizient.

Wir haben dabei die Verbesserung aufgegriffen, die Lamm²⁾ an der Wienerschen Methode angebracht hat, indem er anstatt eines schief gestellten Spaltes eine Glasskala durch die Diffusionsschicht hindurch photographiert und die Verschiebungen der Skalenteile gemessen hat.

Auf diese Weise konnten wir die von Gerlach³⁾ am hiesigen Institut nach der Schwimmermethode gewonnenen Resultate nachprüfen und insofern ergänzen, als wir in der Lage waren, die Diffusion durch den ganzen Konzentrationsbereich messend zu verfolgen, was nach der Schwimmermethode nicht möglich ist, da ihre Empfindlichkeit für mittlere Konzentrationen zu klein ist. Andererseits ergab unsere Versuchsanordnung eine zu geringe Genauigkeit, wenn die Brechungs-

1) O. Wiener, Ann. d. Phys. u. Chem. **49**. S. 105. 1893.

2) O. Lamm, Ztschr. f. phys. Chem. **138**. S. 313. 1928; **143**. S. 177. 1929.

3) B. Gerlach, Ann. d. Phys. **10**. S. 437. 1931.

indices der beiden ineinander diffundierenden Substanzen zu ähnlich sind, wie etwa bei Wasser und Alkohol. Für solche Fälle wird unser Verfahren am hiesigen Institut verfeinert.

Immerhin konnten wir zunächst einmal den Diffusionsvorgang an drei Stoffpaaren, und zwar an $C_6H_6 \leftrightarrow CCl_4$, $CH_3OH \leftrightarrow C_6H_5NO_2$, $CCl_4 \leftrightarrow C_6H_5NO_2$ durch den ganzen Konzentrationsbereich verfolgen.

Strahlengang bei den Diffusionsversuchen

Zur Berechnung des Strahlengangs nehmen wir anstatt des Objektivs des photographischen Apparats eine Lochkamera mit dem Loch 0 an und betrachten einen Strahl, der unter dem Winkel α_0 gegen die Horizontale (Fig. 1) in das Loch einfällt.

Vor der diffundierenden Flüssigkeit

Wir verfolgen den Strahl von 0 aus rückwärts und zwar zunächst bis zum Eintritt in die diffundierende Flüssigkeit. Dieser Lichtweg setzt sich aus geradlinigen Strecken in verschiedenen homogenen Medien (Luft, Glaswand der Kühlkuvette, Wasser, Glaswand des Diffusionstrogs) zusammen. Haben die einzelnen Medien die Dicke d_i , den Brechungsindex n_i , und ist die Neigung des Strahls gegen die Horizontale α_i , so gilt.

$$n_i \sin \alpha_i = \sin \alpha_0$$

oder genähert bis auf Größen dritter Ordnung in α :

$$(1) \quad n_i \alpha_i = \alpha_0.$$

Die Steigung des Strahls im i -ten Medium ist

$$\Delta z_i = d_i \operatorname{tg} \alpha_i \approx d_i \alpha_i,$$

also wegen (1)

$$\Delta z_i = \alpha_0 \frac{d_i}{n_i}.$$

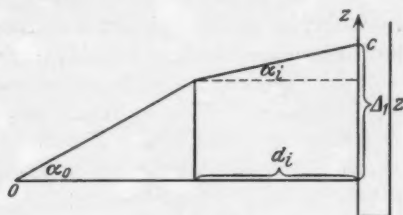


Fig. 1

Somit ist die Gesamtsteigung auf der betrachteten Strecke

$$(2) \quad \Delta_1 z = \alpha_0 \sum \frac{d_i}{n_i} = g_1 \alpha_0,$$

wo

$$g_1 = \sum \frac{d_i}{n_i}$$

ist, und über die Schichten vor der diffundierenden Flüssigkeit zu summieren ist.

In der diffundierenden Flüssigkeit

Die Flächen von konstantem Brechungsindex sind horizontal, und es gilt

$$n \cos \alpha = n_e \cos \alpha_e,$$

wo n und α Brechungsindex und Neigung des Strahls gegen die Horizontale an einer beliebigen Stelle, n_e und α_e dieselben Größen an der Eintrittsstelle in den Diffusionstrog bedeuten (vgl. Fig. 2).

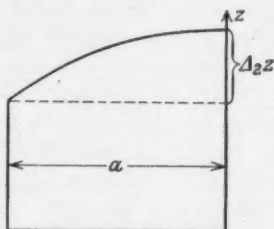


Fig. 2

Durch logarithmische Differentiation nach z ergibt sich, wenn

$$n' = \frac{dn}{dz},$$

$$\frac{n'}{n} = \operatorname{tg} \alpha \frac{d\alpha}{dz} \approx \alpha \frac{d\alpha}{dz}.$$

Ist a die Länge der diffundierenden Schicht, so ist

$$(3) \quad \frac{n'}{n} a = \alpha \frac{d\alpha}{dz} a$$

bereits von zweiter Ordnung in α , so daß höhere Potenzen vernachlässigt werden können. Für die Steigung in der diffundierenden Schicht gilt

$$\Delta_2 z = \left(\frac{dz}{dx} \right)_e a + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 z}{dx^2} \right)_e a^2.$$

Nun ist $\frac{dz}{dx} \approx \alpha$,

$$\frac{d^2 z}{dx^2} = \frac{d\alpha}{dx} = \frac{d\alpha}{dz} \frac{dz}{dx} = \frac{d\alpha}{dz} \alpha = \frac{n'}{n} \quad [\text{nach (3)}].$$

Nach (1) gilt

$$(4) \quad \alpha_e = \frac{\alpha_0}{n_e};$$

also folgt

$$(5) \quad \Delta_2 z = \frac{a}{n_e} \alpha_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{n'}{n} \right)_e a^2.$$

Hinter der diffundierenden Flüssigkeit

Der Strahl bilde am Ende der diffundierenden Flüssigkeit den Winkel α_e mit der Horizontalen; der Brechungsindex sei dort n_e . Dann ist von dort bis zur Skala wieder

$$\alpha_i n_i = \alpha_e n_e.$$

Nun ist mit Vernachlässigung von Größen dritter Ordnung

$$\alpha_e = \alpha_e + \left(\frac{d\alpha}{dx} \right)_e a = \alpha_e + \left(\frac{d\alpha}{dz} \frac{dz}{dx} \right)_e \cdot a$$

oder nach (3) und (4)

$$\alpha_e = \frac{\alpha_0}{n_e} + \frac{n'}{n} a.$$

Ferner ist

$$n_e = n_e + n' a;$$

also

$$\alpha_e n_e = \left(\frac{\alpha_0}{n_e} + \frac{n'}{n} a \right) (n_e + n' a) \approx \alpha_0 + n' a.$$

Somit gilt hinter dem Diffusionstrog

$$\alpha_i = \frac{\alpha_0 + n' a}{n_i},$$

und die dort stattfindende Steigung des Strahls hat den Wert

$$\Delta_3 z = \sum d_i \alpha_i = (\alpha_0 + n' a) \sum \frac{d_i}{n_i} = g_2 (\alpha_0 + n' a),$$

unter g_2 den Ausdruck

$$g_2 = \sum \frac{d_i}{n_i},$$

summiert über die Schichten hinter der diffundierenden Flüssigkeit, verstanden. Im ganzen ist also die Steigung des Strahls von 0 bis zu dem Skalenstriche z^*

$$z^* = \Delta_1 z + \Delta_2 z + \Delta_3 z,$$

d. h.

$$(6) \quad z^* = g_1 \alpha_0 + \frac{a}{n_e} \alpha_0 + \frac{1}{2} \frac{n'}{n} a^2 + g_2 (\alpha_0 + n' a).$$

In dieser Formel ist noch das n_c im Nenner des zweiten Summanden durch $n(z) = n$ auszudrücken. Genähert, d. h. in Größen erster Ordnung, ist die Ordinate des Strahls an der Stelle $x = c$

$$z - \Delta_2 z = z - \frac{a}{n} \alpha_0;$$

also

$$n_c = n - n' \left(\frac{a}{n} \right) \cdot \alpha_0 \approx n.$$

Somit nach Gleichung (6):

$$z^* = \left(g_1 + g_2 + \frac{a}{n} \right) \alpha_0 + n'a \left(g_2 + \frac{a}{2n} \right),$$

d. h.

$$(7) \quad z^* = g \alpha_0 + a g_2 n',$$

wo

$$(8) \quad \begin{cases} g = g_1 + g_2 + \frac{a}{n} \\ g_2 = g_2 + \frac{a}{2n} \end{cases}$$

bedeutet.

Ist Wasser im Diffusionstrog, so gilt für denselben Winkel α_0

$$(9) \quad z_0^* = g_0 \alpha_0,$$

wo

$$(10) \quad g_0 = g_1 + g_2 + \frac{a}{n_0}$$

ist und n_0 den Brechungsindex des Wassers bedeutet. Dann ist die Verschiebung, d. h. die Differenz der beiden Skalenstriche, welche auf der photographischen Platte dieselbe Höhe haben,

$$\begin{aligned} v = z^* - z_0^* &= a \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} \right) \alpha_0 + g_2 n' a \\ &= a \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} \right) \frac{z_0^*}{g_0} + a g_2 n', \end{aligned}$$

also

$$(11) \quad n'(z) = \frac{v + a \left(\frac{1}{n_0} - \frac{1}{n} \right) \frac{z_0^*}{g_0}}{a g_2}.$$

In (11) ist also $n'(z)$ als Funktion von z^* dargestellt.

Berücksichtigt man, daß bei genügend kleinem a

$$z = z_0^* - \Delta_3 z = z_0^* - g_2 \alpha_0,$$

so folgt

$$(12) \quad z = z_0^* - g_2 \frac{z_0^*}{g_0} = z_0^* \frac{g_0 - g_2}{g_0}.$$

Also geht (11) über in

$$(13) \quad n' \left(\frac{g_0 - g_2}{g_0} z_0^* \right) = n'(z) \\ = \frac{v(z_0^*) + v \left(\frac{1}{n_0} - \frac{1}{n} \right) \frac{z_0^*}{g_0}}{\bar{g}_3 a}.$$

Damit ist nach (13) zusammen mit (12) n' als Funktion von z bekannt, d. h. wir kennen das Gefälle des Brechungsindex als Funktion der Höhe im Diffusionsgefäß.

In dieser Formel (13) hat n , das sowohl in dem Korrektionsglied $a \left(\frac{1}{n_0} - \frac{1}{n} \right) \frac{z_0^*}{g_0}$ im Zähler als auch im Nenner $\bar{g}_3 a$ [vgl. (8)] vorkommt, sowohl mit der Höhe z als auch mit der Zeit veränderliche Werte, aber beide Ausdrücke hängen so wenig von n ab, daß es völlig genügt, dauernd dieser Größe in drei verschiedenen Höhenbereichen konstante Werte zu geben, und zwar in dem oberen Bereich den Wert n_3 der oberen reinen Flüssigkeit, in dem unteren Bereich den Wert n_1 der unteren reinen Flüssigkeit und in dem mittleren Bereich den Mittelwert $\frac{n_1 + n_3}{2}$. v bedeutet, um es noch einmal zu präzisieren, die Differenz zweier in gleicher Höhe (d. h. gleicher Winkel α_0) auf dem Photogramm liegender Skalenstriche $z^* - z_0^*$, wo z^* durch die diffundierende Flüssigkeit hindurch photographiert ist, z_0^* eigentlich durch im Diffusionsrohr befindliches Wasser hindurch hätte photographiert sein sollen. In Wahrheit ist z_0^* durch das Wasser neben dem Diffusionsrohr hindurch photographiert worden. Diese Tatsache ist bei Berechnung des Korrektionsgliedes $a \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} \right) \alpha_0$ berücksichtigt worden, indem an der Stelle der Glaswände des Diffusionstrogs für den Lichtstrahl, der durch Wasser ging, statt $n_{(\text{Glas})}$ $n_{(\text{Wasser})}$ eingesetzt wurde.

Auswertung der Beobachtungen

In Fig. 3 ist als Beispiel für ein Stoffpaar



für zwei zu verschiedenen Zeiten gemachte Aufnahmen (Nr. 12 und 21) n' als Funktion der Höhe aufgetragen, so wie es sich

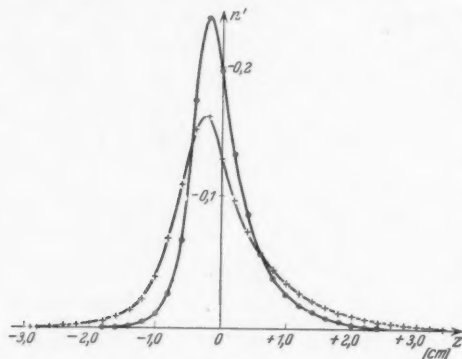


Fig. 3

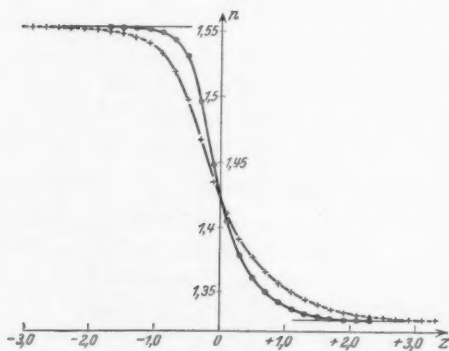


Fig. 4

wurde $n - n_1$ durch die Tangenten- und Sehnentrapeze nach der Formel

$$(14) \quad n - n_1 = \int_{-\infty}^z n' dz$$

nach (13) berechnet. Da diese Figur nur in sehr kleinem Maßstab wiedergegeben ist, seien anschließend für dieselben Aufnahmen die n' -, z -Werte zusammengestellt (vgl. Tab. 1), wie sie zur Berechnung von n gebraucht werden. Mittels numerischer Integration erhält man aus den Tabellenwerten $n - n_1$, wobei n_1 der von mir gemessene Brechungsindex der reinen untergeschichteten Flüssigkeit (in unserem Beispiel ist $n_1 = 1,5525$) ist, als Funktion der

Höhe, und zwar

Tabelle 1
Aufnahme zur Zeit t nach der Schichtung

$t = 13^h 15^m$			$t = 4^h 30^m$		
z	n'	n	z	n'	n
- 2,9	0,000	1,5525			
8	- 0,001				
7	1	1,5524			
6	1				
5	1	1,5522			
4	2				
3	2	1,5518			
2	2				
1	3	1,5514			
- 2,0	3				
9	4	1,5507			
8	5				
7	7	1,5497	- 1,8	0,000	
6	9		7	0	1,5525
5	- 0,011	1,5479	6	- 0,001	
4	14		5	1	1,5523
3	17	1,5451	4	2	
2	22		3	3	1,5519
1	29	1,5406	2	5	
- 1,0	39		1	7	1,5509
9	53	1,5327	- 1,0	11	
8	68		9	17	1,5487
7	86	1,5190	8	26	
6	- 0,108		7	37	1,5435
5	131	1,4974	6	67	
4	151		5	- 0,121	1,5307
3	162	1,4675	4	175	
2	162		3	223	1,4959
- 0,1	149	1,4356	2	237	
0,0	128		- 0,1	229	1,4493
+ 0,1	109	1,4107	0,0	198	
2	96		+ 0,1	164	1,4054
3	84	1,3915	2	132	
4	73		3	109	1,3787
5	63	1,3768	4	86	
6	56		5	71	1,3616
7	50	1,3656	6	56	
8	44		7	47	1,3503
9	38	1,3568	8	38	
+ 1,0	34		9	31	1,3427
1	30	1,3500	+ 1,0	26	
2	27		1	22	1,3375
3	24	1,3446	2	17	
4	21		3	14	1,3340
5	19	1,3404	4	12	
6	16		5	9	1,3316
7	14	1,3371	6	7	
8	12		7	6	1,3302
9	11	1,3347	8	4	
			9	3	1,3293

Tabelle 1 (Fortsetzung)
Aufnahme zur Zeit t nach der Schichtung

$t = 13^h 15^m$			$t = 4^h 30^m$		
z	n'	n	z	n'	n
+ 2,0	10		+ 2,0	2	
1	8	1,3327	1	1	1,3289
2	7		2	1	
3	6	1,3313	3	0	1,3287
4	5				
5	4	1,3303			
6	4				
7	3	1,3296			
8	2				
9	2	1,3291			
+ 3,0	1				
1	1	1,3289			
2	1				
3	0	1,3287			

berechnet. Die so gefundenen n -Werte finden sich ebenfalls als Funktion der Höhe in Tab. 1 und Fig. 4. Dabei kann der Fehler der n' -Werte höchstens eine Einheit der dritten Dezimale, der der Werte für n eine Einheit der 4. Dezimale betragen.

Allerdings sind diese Zahlen der Tabelle so gewonnen, daß ich einmal von $z = -\infty$ bis $z = 0$, das andere Mal von $z = +\infty$ bis $z = 0$ integriert habe und dabei von den Werten n_1 bzw. n_2 ausgegangen bin. Auf diese Weise kam ich für $z = 0$ beide Male nicht zu genau demselben Werte, wie es hätte sein müssen.

Für $z = +\infty$ geht (14) in

$$(15) \quad n_2 = n_1 + \int_{-\infty}^{+\infty} n' dz$$

über. Integriert man also über n' entgegen dem soeben geschilderten Verfahren durchlaufend von $-\infty$ bis $+\infty$, so müßte der hieraus berechnete Brechungsindex sich mit dem direkt refraktometrisch gemessenen Werte n_2 der reinen oberen Flüssigkeit decken. Es ergab sich in dem betrachteten Beispiele

	n_d (berechnet)	n_d (gemessen)	Abweichung	
Nr. 12	1,3309	}	{	+ 1,7‰
Nr. 21	1,3279			- 0,6‰

Die Übereinstimmung ist also recht befriedigend.

Der Zusammenhang zwischen n und der Konzentration c wurde durch folgenden Polynomansatz geliefert

$$c = A + Bn + Dn^2 + Cn^3,$$

nach dem von mir gemessene Werte von n für verschiedene c die Konstanten A , B , C und D berechnet waren. Die hieraus berechneten c haben höchstens einen Fehler von 1‰. Man vergleiche Fig. 5, in der der Brechungsindex n als

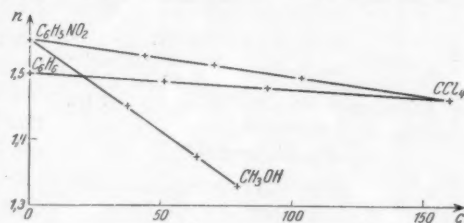


Fig. 5

Funktion der Konzentration c für alle drei Stoffpaare aufgetragen

ist. Diese Figur soll natürlich nur roh den Gang des Brechungsindex mit der Konzentration illustrieren, denn der Maßstab ist so klein, daß man kaum die Krümmung der Kurven merkt.

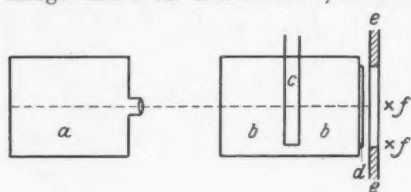
Somit kennt man nun zu bestimmten Zeiten t die Konzentration c und das dazugehörige z , woraus der Diffusionsverlauf bestimmt wird.

Versuchsordnung

Ein photographisches Negativ d einer Glasskala wurde auf die Wand einer planparallelen Kühlkuvette b (= Teilgefäß des Thermostaten) geklebt (Fig. 6). Dieses Objekt wurde mit Na-Licht beleuchtet und von der entgegengesetzten Seite photographiert. Zwischen Objektiv und Glasskala befand sich das Diffusionsgefäß c in der Kuvette, die durch geregelten Zu- und Abfluß von Wasser auf möglichst konstanter Temperatur gehalten wurde. Die Striche der Glasskala waren so lang, daß sie zu beiden Seiten des Diffusionsgefäßes sichtbar waren.

Auf der photographischen Platte entstand dann ein Bild wie in Fig. 10, in der sich drei Aufnahmen nebeneinander befinden. Die Verschiebungen der Skalenstriche wurden mittels eines Komparators ausgemessen.

Das Diffusionsgefäß, ein Glasrohr von ungefähr 30 cm Länge und 1 cm Durchmesser, befand sich in der Kühlkuvette.



a = Camera
 c = Diffusionsgefäß
 $=$ Asbestpappe mit Glimmerfenster vor der Skala
 b = Kühlkuvette
 d = Skala
 f = Lichtquelle

Fig. 6

das Diffusionsgefäß mit einem reinen Stoff füllen und so die Skala photographieren. Die auf diese Weise erhaltenen Verschiebungen müssen dann bei der Auswertung nach (13) $dn/dz=0$ ergeben. Diese Kontrolle wurde an dem Stoffpaar $C_6H_6 \longleftrightarrow CCl_4$ durchgeführt und zeigte sehr befriedigende Übereinstimmung mit dieser Forderung.

Die Höhenlage der optischen Achse der Camera wurde mit Hilfe eines Kathetometers folgendermaßen bestimmt. Das Objektiv war auf einer optischen Bank aufgebaut und gestattete ein Verschieben in Richtung der optischen Achse. Bei zwei verschiedenen Einstellungen des Objektivs (die jedoch die Schärfe der Abbildung für diese Justierung nicht störend beeinflussen) wird der in der Höhenlage der optischen Achse befindliche Skalenstrich keine Verschiebung aufweisen, während die Skalenstriche oberhalb und unterhalb der optischen Achse verschoben werden. Auf diese Art wurde die Höhenlage der optischen Achse bis auf 10^{-2} cm bestimmt.

Das Übereinanderschichten der beiden Flüssigkeiten geschah folgendermaßen: Es wurde zunächst mit Hilfe einer Pipette die schwere Flüssigkeit bis zur Höhe der optischen Achse

Es war in einem Stativ befestigt, welches zur genaueren Justierung mittels Mikrometerschrauben nach allen Richtungen verstellbar war, so daß bei einem neuen Versuch die alte Stellung durch Zeiger einstellung wieder erreicht werden konnte. Zur Kontrolle der Justierung kann man

Es
 ein
 sich
 der
 die
 Hö
 vor
 0,3
 Ko
 obe
 Hil
 wei
 zwa
 gan
 Flü
 nich
 den
 der
 bra
 zu
 Stop
 ratu
 wes
 sion
 wer
 indie
 Skal
 wart
 quel
 satz
 perl
 hom
 der
 Natr

Zeite
 ergib
 A

eingefüllt [die genauere Bestimmung der Schichtungshöhe ergab sich später aus den experimentellen Kurven $n'(z)^1$]. Infolge der Kapillarität an den Wänden war es nämlich nicht möglich, die Flüssigkeit mit einer Genauigkeit von 10^{-2} cm bis zur Höhe der optischen Achse einzufüllen. Als dann wurde kurz vor dem Übereinanderschichten eine Korkscheibe von ungefähr 0,3 mm Dicke auf die untere Flüssigkeit gebracht. Dieser Kork befand sich vor dem Heraufbringen in einem Bad der oberen Flüssigkeit. Dann wurde die obere Flüssigkeit mit Hilfe einer fein ausgezogenen Pipette tropfenweise auf die Korkscheibe gefüllt (vgl. Fig. 7) und zwar so weit, daß beim späteren Diffusionsvorgang die untere Flüssigkeit praktisch den oberen Flüssigkeitsspiegel während der Beobachtungszeit nicht erreicht. Die obere Flüssigkeit war vor dem Übereinanderschichten in dem Wasserbad der Kühlkuvette auf die gleiche Temperatur gebracht worden. Die Schichtungszeit $t = 0$ wurde zu Beginn des Übereinanderschichtens mit einer Stoppuhr festgelegt.

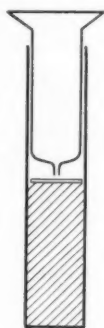


Fig. 7

Wegen der kleinen Dimensionen der Apparatur ist ein sauberes Übereinanderschichten wesentlich, damit nicht von vornherein der Diffusionsverlauf durch mechanisches Vermischen beeinträchtigt wird.

Bei den Versuchen mußte mit homogenem Licht gearbeitet werden, damit die bei den Messungen auftretenden Brechungsindices überhaupt genau definiert waren. Übrigens wurden die Skalenstriche bei Beleuchtung mit weißem Licht, wie sich erwarten ließ, unscharf. Deshalb benutzten wir als Beleuchtungsquelle einen Bunsenbrenner mit besonders konstruiertem Aufsatz und mit verschiedenen darüber angebrachten Natriumperlen. Der Aufsatz war so eingerichtet, daß er ein möglichst homogenes Lichtband erzeugte (siehe Fig. 8). Über diesem aus der Zeichnung hervorgehenden Brenner befanden sich drei Natriumperlen in Platindraht, die mit dem unteren Rande des

1) Es wurden die Lagen der Maxima von $n'(z)$ zu verschiedenen Zeiten bestimmt und auf die Lage für die Zeit $t = 0$ extrapoliert. Das ergibt $z = 0$.

Spaltes abschnitten. 4 cm höher befand sich ein zweiter Brenner mit derselben Anordnung etwas nach hinten versetzt (siehe Seitenriß) und der Platindraht mit den Perlen durch eine schmale Asbestplatte gegen die Skala verdeckt, damit der Spalt nur von Natriumlicht beleuchtet wird. Auf diese Art gelang es,

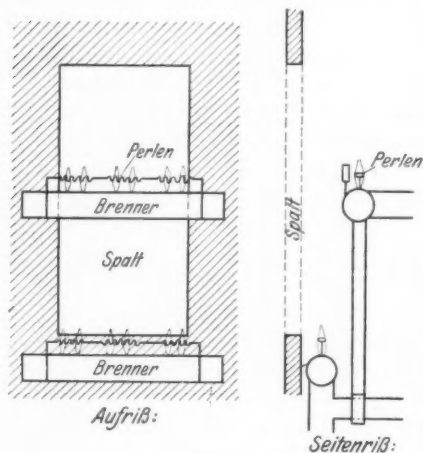


Fig. 8

ein möglichst intensives und gleichmäßig helles Lichtband zu erzeugen.

Die Temperaturkonstanz zur Vermeidung von Konvektionsströmen wurde mit Hilfe eines Thermostaten durchgeführt, von dem das auf gleichmäßiger Temperatur gehaltene Wasser mittels einer Zentrifugalpumpe in die Kühlkuvette und von dort in den Thermostaten zurückgepumpt

wurde. Im Thermostaten befanden sich elektrische Tauchsieder, die durch einen Thermoregulator und Relais selbsttätig anheizten. Das Prinzip der Temperaturregulierung war dasselbe wie in der

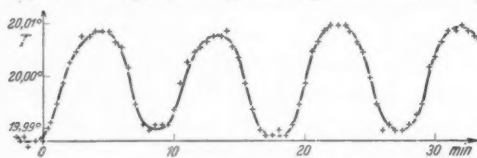


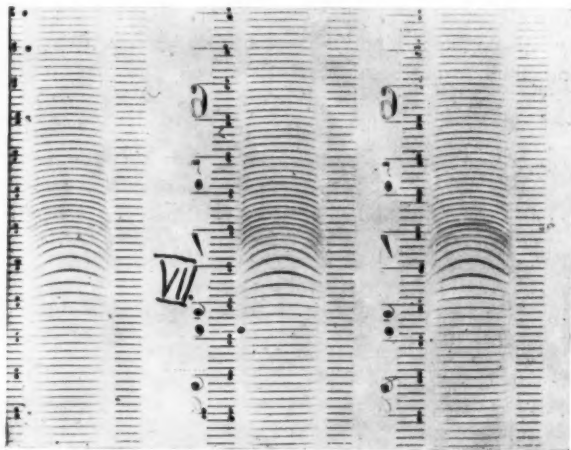
Fig. 9

Gerlachschen Arbeit.¹⁾ Die Gefahr, daß infolge der Beleuchtung während des Photographierens eine Erwärmung des Kühlwassers stattfand, wurde folgendermaßen vermieden: Die Kühl-

1) B. Gerlach, Ann. d. Phys. [5] 10. S. 437. 1931.

küvette wurde mit Filz und Asbestpappe abgekleidet. Nur ein kleiner, mit einer Glimmerplatte bedeckter Spalt blieb zur Beleuchtung der Skala frei. Die so erreichte Temperaturkonstanz im Kühlgefäß wird durch folgendes Diagramm (aufgenommen mit Beckmannthermometer) gekennzeichnet (vgl. Fig. 9).

Die Brechungsindices wurden mit einem Refraktometer nach Pulfrich gemessen. Dieses war, wie in der Arbeit von



Die gekrümmten Striche sind die durch das Diffusionsgefäß hindurch abgebildeten Skalenstriche. Die zu beiden Seiten auftretenden nicht gekrümmten Skalenstriche sind nur durch Wasser gegangen.

Fig. 10.

Volkman¹⁾ angegeben, mit einer besonderen Vorrichtung versehen, um auch bei leicht flüchtigen Substanzen ohne Gefahr einer Konzentrationsänderung messen zu können. Die Genauigkeit der Messung betrug 0,1 Promille. Gleichzeitig wurde die Dichtebestimmung in einem besonderen Thermostaten mit einer Genauigkeit von 0,1 Promille durchgeführt.

Bei Stoffen mit sehr verschiedenen Brechungsindices macht sich für Aufnahmen, die kurze Zeit nach der Schichtung durchgeführt wurden, in der Nähe der Schichtungshöhe eine starke

1) H. Volkman, Ztschr. f. phys. Chem. (B) 10. Heft 3. S. 161. 1930.

Unschärfe bemerkbar. Diese verschwindet um so mehr, je länger man mit der Aufnahme wartet. Wie aus Fig. 10 ersichtlich, ist die Abbildung der Skalenstriche zu beiden Seiten der Schichtungshöhe bereits verhältnismäßig scharf. Nun braucht man aber nur Aufnahmen zu verwenden, für die der Gradient bereits nach beiden Seiten genügend klein geworden ist. Dann ist es immer möglich, den Gradienten für das ganze Gebiet mit genügender Genauigkeit zu bestimmen.

Die Messung der Verschiebungen auf der photographischen Platte wurde mit einem Komparator, dessen periodischer Schraubenfehler bestimmt und berücksichtigt wurde, mit einer Genauigkeit von 10^{-4} cm durchgeführt.

Für die Aufnahmen wurden Agfa-Ischromplatten 23° Sch. benutzt. Die Belichtungszeit betrug 20 Sek. Das Öffnungsverhältnis war $F:46$ (d. h. Blende = 0,4 cm, Brennweite = 18,5 cm). a (Dicke der Diffusionsschicht) = 0,984 cm, l (geometrischer Abstand Skala \longleftrightarrow Blende) = 37,69 cm, $T = 20,00^\circ \text{C}$.

Experimentelle Ergebnisse

In den folgenden Tabellen ist der Zusammenhang n (c) zusammengestellt:

Tabelle 2

1. $\text{CH}_3\text{OH} \longleftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

Gewichts-%		q	n	Volum-%	
p_1	p_2			c_1	c_2
1. CH_3OH	2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$				
0 %	100	1,2022 ₂	1,5525 ₃	0	120,222
36,582 "	63,418	1,0167 ₃	1,4512 ₄	37,194	64,479
50,994 "	49,006	0,9566 ₂	1,4175 ₇	48,782	46,879
72,859 "	27,141	0,8759 ₃	1,3743 ₃	63,832	23,775
100 "	0	0,7905 ₀	1,3287 ₃	79,059	0

Tabelle 3

2. $\text{CCl}_4 \longleftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

Gewichts-%		q	n	Volum-%	
p_1	p_2			c_1	c_2
1. CCl_4	2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$				
0	100	1,2022 ₂	1,5525 ₃	0	120,222
33,225	66,775	1,3127 ₇	1,5295 ₅	43,614	87,652
50,725	49,275	1,3785 ₆	1,5146 ₀	69,928	67,929
70,679	29,321	1,4599 ₃	1,4955 ₅	103,189	42,809
100	0	1,5948 ₀	1,4602 ₆	159,48	0

Tabelle 4
3. $\text{CCl}_4 \longleftrightarrow \text{C}_6\text{H}_6$

Gewichts-%		ρ	n	Volum-%	
p_1	p_2			c_1	c_2
1. CCl_4	2. C_6H_6				
0	100	0,8785 ₄	1,5010 ₆	0	87,854
46,148	53,852	1,1080 ₅	1,4889 ₇	51,134	59,671
70,414	29,586	1,2841 ₅	1,4790 ₉	90,422	37,993
100	0	1,5948 ₉	1,4604 ₃	159,480	0

In den Tabellen 2, 3 und 4 sind p_1 und p_2 die Gewichtsprozent, ρ die dazu gehörigen Dichten, n der dazu gehörige Brechungsindex, c_1 und c_2 die Volumenkonzentrationen, berechnet aus $c_{1,2} = p_{1,2} \cdot \rho$.

Der nach Formel (15) berechnete Brechungsindex n_3 muß sich mit dem gemessenen (Pulfrich) Brechungsindex decken. Wieweit das der Fall ist, ergibt sich aus den Tabellen 5, 6 und 7. Es wurde immer bei einer Temperatur von 20,00° C gearbeitet.

Tabelle 5
 $\text{CCl}_4 \longleftrightarrow \text{C}_6\text{H}_6$
Schichtungszeit: 3⁰⁰ h

Aufnahmezeit	n_3 berechnet
3 ²⁰	1,5012
3 ⁵⁵	1,5007
4 ²⁵	1,5016
4 ⁵⁸	1,5013
5 ²⁷	1,5015
6 ²⁵	1,5012
7 ⁴⁰	1,5013
7 ⁵⁵	1,5014
Mittel: $n_3 = 1,5014$ berechnet	
1,5011 gemessen	

Tabelle 6
 $\text{CCl}_4 \longleftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
Schichtungszeit: 13^{25,5}

Aufnahmezeit	n_3 berechnet
14 ⁰⁰	1,5493
14 ³⁰	1,5513
15 ^{03,5}	1,5552
15 ^{00,5}	1,5544
16 ^{35,5}	1,5544
17 ^{31,5}	1,5547
19 ^{00,5}	1,5540
21 ¹⁰	1,5537
Mittel: $n_3 = 1,5534$ berechnet	
1,5525 gemessen	

Tabelle 7
 $\text{CH}_3\text{OH} \longleftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
Schichtungszeit: 15³⁰

Aufnahmezeit	n_3 berechnet
20 ⁰⁰	1,3309
21 ⁵⁴	1,3273
0 ¹⁵	1,3291
2 ⁰⁰	1,3293
4 ⁰⁰	1,3297
4 ⁴⁵	1,3279
5 ⁰⁰	1,3273
Mittel: $n_2 = 1,3288$ berechnet	
1,3287 gemessen	

Diskussionen zur Theorie der Diffusion

Die Theorie der Diffusion ist in der zitierten Arbeit von Gerlach¹⁾ zusammengestellt worden; die dort angewandten

1) B. Gerlach, Ann. d. Phys. [5] 10. S. 437. 1931.

Numerierungen der Gleichungen sollen im folgenden übernommen werden. Da bei den untersuchten Flüssigkeitspaaren

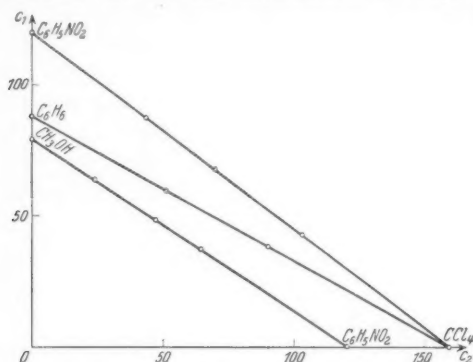


Fig. 11

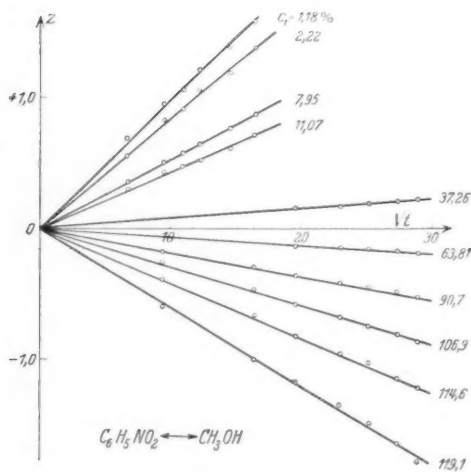


Fig. 12

c_1 und c_2 merklich linear voneinander abhängen, wie aus Fig. 11 ersichtlich, so folgt, daß sowohl für c_1 und c_2 die partielle Differentialgleichung

$$(2) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right)$$

[Gleichungen (2) und (2')] mit demselben von der Konzentration abhängigen Diffusionskoeffizienten D gilt.

Ferner folgt aus der Theorie, daß

$$\lambda = \frac{z}{\sqrt{t}}$$

für eine bestimmte Konzentration konstant sein muß. Dies wurde an allen gemessenen Stoffpaaren bestätigt. In den

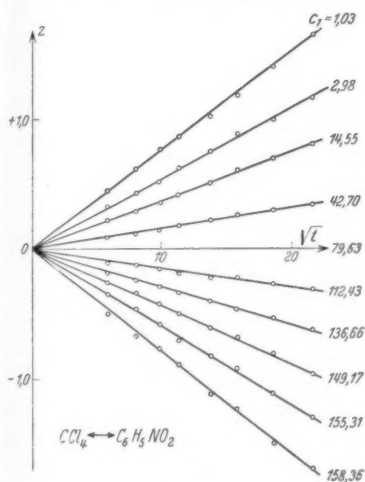


Fig. 13

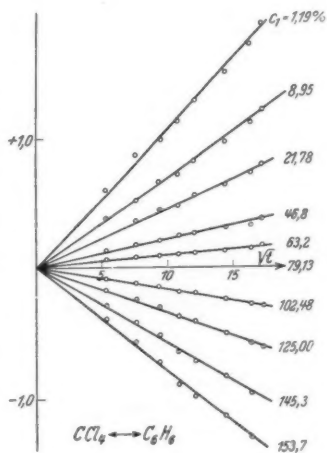


Fig. 14

folgenden Diagrammen ist z als Funktion von \sqrt{t} aufgetragen (z = Höhe in Zentimeter, t = Zeit in Minuten). Vgl. hierzu Figg. 12, 13, 14.

Aus den Figg. 12, 13, 14 sind die λ -Werte berechnet und in Tab. 8 als Funktion von c_1 dargestellt worden (z in Zentimeter, t in Tage umgerechnet). Hierbei bedeutet c_1 die Volumkonzentration des unteren Stoffes.

Auf Grund der erfüllten Bedingung $\lambda = \text{const}$ für ein bestimmtes c geht die partielle Differentialgleichung (2) nach Boltzmann in die gewöhnliche Differentialgleichung

Tabelle 8

$\text{CCl}_4 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$		$\text{CCl}_4 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_6$		$\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	
c_1	λ	c_1	λ	c_1	λ
1,03	+ 2,82	1,19	+ 4,15	1,18	+ 3,69
2,98	+ 2,31	8,95	+ 2,63	2,22	+ 3,23
14,55	+ 1,42	21,78	+ 1,78	7,95	+ 2,03
42,70	+ 0,63	46,82	+ 0,85	11,07	+ 1,66
79,63	0	63,20	+ 0,38	37,26	+ 0,29
112,43	- 0,54	79,13	0	63,81	- 0,254
136,66	- 1,10	102,48	- 0,65	90,78	- 0,68
149,17	- 1,71	125,00	- 1,31	106,90	- 1,14
155,31	- 2,33	145,30	- 2,17	114,62	- 1,51
158,50	- 3,04	153,70	- 2,79	118,64	- 2,29

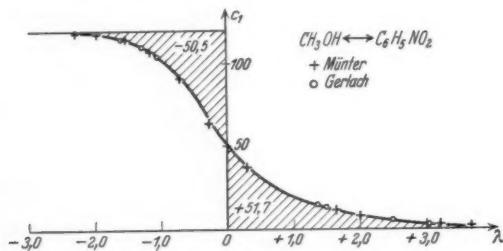


Fig. 15

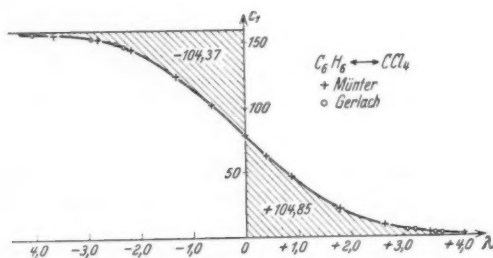


Fig. 16

$$(6) \quad -\frac{\lambda}{2} \frac{dc}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(D \frac{dc}{d\lambda} \right)$$

über. Einmalige Integration ergibt unter Berücksichtigung der Grenzbedingungen (8) die Gleichung

$$(9) \quad D = -\frac{1}{2} \frac{d\lambda}{dc} \int_0^c \lambda dc.$$

Nach dieser Gleichung (9) berechnet sich D als Funktion von c .

Ferner folgt aus (9) und (8)

$$(10) \quad \int_0^{\varphi_1} \lambda d c_1 = 0,$$

$$(10') \quad \int_0^{\varphi_2} \lambda d c_2 = 0,$$

wobei φ_1 und φ_2 die Dichten der Stoffe der reinen Flüssig-

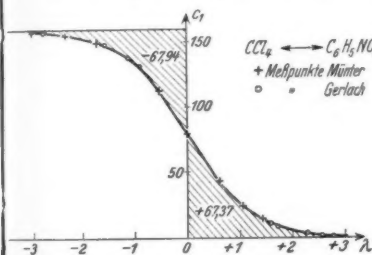


Fig. 17

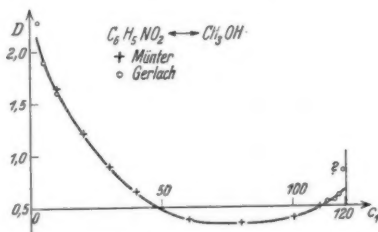


Fig. 18

keiten sind. Zur Prüfung der Beziehung (10) und (10') seien die λ, c -Kurven aufgetragen. Die numerisch berechneten Flächeninhalte sind in die Diagramme eingetragen (vgl. Figg. 15, 16, 17).

Zur genaueren Kontrolle der Übereinstimmung der (λ, c) -Abhängigkeit mit den Versuchen von Gerlach sei auf die Diagramme in dessen Veröffentlichung verwiesen, der bereits meine Resultate mit dargestellt hat.

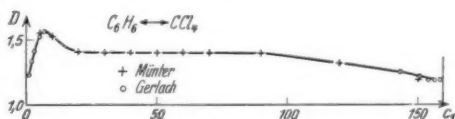


Fig. 19

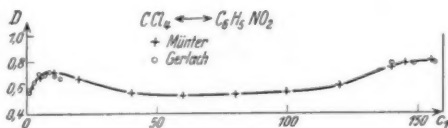


Fig. 20

D als Funktion von c nach (9) berechnet, ergab für die drei Stoffpaare:

Tabelle 9

$\text{CCl}_4 \longleftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$		$\text{C}_6\text{H}_6 \longleftrightarrow \text{CCl}_4$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \longleftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	
c_1	D	c_1	D	c_1	D
5%	0,68 ₇	5%	1,55	10%	1,67
10	0,71 ₇	10	1,52	20	1,23
20	0,67 ₀	20	1,40	30	0,89
40	0,54 ₄	30	1,40	40	0,65
60	0,54 ₅	40	1,39	60	0,37
80	0,50 ₅	50	1,40	80	0,35
100	0,56 ₆	80	1,40	100	0,40
120	0,60 ₉	90	1,40	110	0,51
140	0,74 ₀	120	1,32		
155	0,80 ₁	130	1,25		
		150	1,20		

Diese Ergebnisse sind in Figg. 18, 19, 20 graphisch dargestellt.

Zusammenfassung

1. Beschreibung der photographischen Methode zur Bestimmung von Konzentrationsgradienten.

2. Theorie des Strahlengangs.

3. Der Diffusionsvorgang wurde an drei Stoffpaaren untersucht und mit den am hiesigen Institut von Gerlach nach der Schwimmermethode erhaltenen Resultaten verglichen. Die Ergebnisse zeigten gute Übereinstimmung. Der Vorteil der optischen Methode beruht auf der Möglichkeit, den Diffusionsvorgang im ganzen Konzentrationsbereich zu untersuchen und die Beobachtung auf kurze Zeit zu beschränken.

4. Gerlach hat bereits in seiner Veröffentlichung einen Teil der von uns gewonnenen Resultate dargelegt.

Die vorstehende Arbeit wurde von Hrn. Professor Gans angeregt. Es sei mir gestattet, ihm an dieser Stelle für sein förderndes Interesse ergebenst zu danken.

Königsberg, 1. Juli 1931, II. Physikalisches Institut.

(Eingegangen 26. Juli 1931)

Über den Durchgang der Elektrizität durch metallische Haardröhte

Von Werner Kleen

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg)¹⁾

(Mit 15 Figuren)

1. Einleitung

Starker Strom ruft beim Durchgang durch einen metallischen Haardraht eine explosionsartige Verdampfung des Leitermetalls hervor. Diese Erscheinung wird mit dem Namen „Kurzschlußfunken“, „Knallfunken“ oder „elektrische Explosion“ bezeichnet. Trotz Wesensverschiedenheit der Metalldrahtexplosion von einer chemischen Explosion soll der Name „elektrische Explosion“ hier beibehalten werden. Er kennzeichnet die subjektive Wahrnehmung des Vorganges am besten. In den letzten Jahren hat man diese Erscheinung häufig zur Untersuchung von Spektren hochgeladener Atome, teilweise unter dem Gesichtspunkt der Analyse von Sternspektren angewandt.²⁾ Die Methode ist von Hrn. I. A. Anderson³⁾ ausgearbeitet, aber schon von F. Braun⁴⁾ zur Aufnahme eines Spektrums benutzt worden. In neuerer Zeit haben Hr. Gerlach⁵⁾, Fräulein Sponer⁶⁾, die Herren Eckstein und Freemann⁷⁾ sie als spektrographische Untersuchungsmethode angewandt. Dabei ergaben sich die Absorptionslinien der ein-

1) Gekürzte Dissertation vom 18. Juli 1931.

2) Zusammenfassende Darstellung und Literaturangabe vgl. I. A. Anderson, Internat. Critical Tabl. 5. S. 434. 1929.

3) I. A. Anderson, Proceedings of Nat. Ac. of Sciences 6. S. 42. 1920; Astrophysical Journal 51. S. 37. 1920; Proc. Nat. Ac. 8. S. 231. 1922; J. A. Anderson, u. S. Smith, Astrophys. Journ. 64. S. 295. 1926.

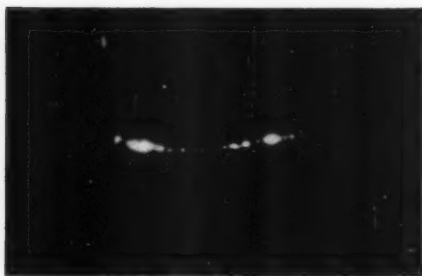
4) Ferdinand Braun, Ann. d. Phys. 17. S. 359. 1905.

5) W. Gerlach, Festschr. d. Phys. Vereins Frankfurt a. M. S. 45. 1924.

6) H. Sponer, Naturwissenschaften 12. S. 615. 1924.

7) L. Eckstein u. S. M. Freemann, Ztschr. f. Phys. 64. S. 547. 1930.

zelenen Metalle auf teilweise oder vollständig kontinuierlichem Hintergrund. Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten untersuchten und beschrieben die Herren Anderson (a. a. O.), Sawyer und Becker¹⁾, Smith²⁾, Nagaoka, Futagami und Machida³⁾ den Vorgang und die Erscheinung dieser Explosion. Schon vorher hatten Toepler⁴⁾ und Braun⁵⁾ Einzelheiten beim Durchgang starker Ströme durch metallische Haardrähte und der daraus resultierenden Verdampfung beobachtet. Bei den zuerst erwähnten ausländischen Arbeiten wurde ein großer Kondensator von der Kapazität $0,3 \mu\text{F}$ bis $2 \mu\text{F}$ über verschieden lange Metalldrähte vom Durchmesser $0,04 \text{ mm}$ und stärker entladen. Einige Erscheinungen der bei einer derartigen Entladung photographisch aufgenommenen Explosion



Kupfer, $l = 3 \text{ cm}$, $d = 0,08 \text{ mm}$, $J = 17 \text{ Weber}^6)$

Fig. 1

in einem Geisslerschen Rohr. Auch Toepler und Braun (a. a. O.) haben die schichtenförmige Anordnung des Metaldampfes beobachtet. Sie brachten den Draht zwischen zwei horizontal gelagerte Glasplatten, auf denen sich nach der Explosion das Metall infolge Kondensation schichtenförmig niederschlug.

sind bisher nicht gedeutet worden. Solche Erscheinung ist die Anordnung der aus den Draht herausgeschleuderten Metallteilchen in Schichten die in Ebenen senkrecht zum Draht liegen. Diese Schichtung des Metaldampfes hat Ähnlichkeit mit der einer Gasentladung

- 1) R.A.Sawyer u. A.L. Becker, *Astr. Phys. Journ.* **57**, S. 98. 1923.
- 2) S. Smith, *Astrophys. Journ.* **61**, S. 4. 1924.
- 3) H. Nagaoka, T. Futagami u. T. Machida, *Proc. of Imp. Ac. of Japan* **2**, S. 328. 1926; **2**, S. 387. 1926; **4**, S. 199. 1928.
- 4) M. Toepler, *Ann. d. Phys.* **65**, S. 873. 1888.
- 5) F. Braun, *Ann. d. Phys.* **16**, S. 1 u. 238. 1:05; **17**, S. 359. 1905.
- 6) 1 Weber = 1 Amp.

Hr. F. Schmidt stellte mir einige photographische Aufnahmen zur Verfügung, die er beim Kurzschluß einer 110 bzw. 220-Voltbatterie über einen kleinen Vorschaltwiderstand und einen Kupferdraht von variabler Länge und 0,08 mm Durchmesser gemacht hatte. Ich gebe eine derselben wieder (Fig. 1). Sie ist, ebenso wie meine in dieser Arbeit veröffentlichten Aufnahmen, als charakteristisch unter einer größeren Anzahl von Aufnahmen (bis zu 15) der gleichen Art ausgewählt. Die Beschriftung gibt die Daten an. Es bedeuten hier und weiterhin l die Länge des Drahtes, d seinen Durchmesser, I die Stromstärke, C die Kapazität. Aus der Aufnahme ist ersichtlich, daß der Draht während des Kurzschlusses nur an einzelnen Punkten auf hohe Temperatur kommt und leuchtet. Der Abstand dieser Punkte ist sehr häufig von gleicher Größe oder gleich einem kleinen ganzzahligen Vielfachen des kleinsten gemessenen Wertes. Ein Zusammenhang dieser Erscheinung mit der oben erwähnten Tatsache der Schichtenbildung liegt nahe. Diese Erscheinungen eingehend zu untersuchen, war besonders die Aufgabe dieser Arbeit.

2. Versuchsanordnung

Das Schema der Versuchsanordnung geht aus Fig. 2 hervor.

1. *Primärkreis.* Der Induktor I ist an eine Gleichstromquelle von 180 Volt Spannung gelegt. Der Induktor ist derselbe, den die Herren Lenard und Ramsauer¹⁾ bei ihren Versuchen über die Wirkung ultravioletten Lichts auf Gase anwandten. Im Gegensatz zu den käuflichen Induktoren besitzt dieser Induktor eine Sekundärspule aus verhältnismäßig dickem Draht; er ist also für eine nicht sehr hohe Spannung konstruiert und liefert dafür um so größere Elektrizitätsmengen. Bei R befindet sich ein Vorschaltwiderstand. U sind zwei parallel geschaltete Loch-Elektrolytunterbrecher. Die Stromstärke im Primärkreis beträgt 30—40 Weber.

2. *Sekundärkreis.* Im Sekundärkreis liegt eine große Kapazität C . Sie besteht aus mehreren großen Kleistschen

1) P. Lenard u. C. Ramsauer, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wissenschaften 28. Abhd. S. 4 ff. 1910.

Flaschen mit insgesamt $1 \cdot 10^{-2} \mu\text{F}$ Kapazität und aus Franklinschen Tafeln, Glasplatten, die beiderseits mit Stanniol belegt sind. Die Belegungsfläche jeder einzelnen Platte beträgt 8000 cm^2 . Bei einer Glasdicke von $0,55 \text{ cm}$ und einer Dielektrizitätskonstanten 6 erhalten wir damit für jede Tafel eine Kapazität von $7 \cdot 10^3 \text{ cm} = 0,77 \cdot 10^{-2} \mu\text{F}$. Diese Kapazitäten können einander parallel geschaltet werden; die Gesamtkapazität beträgt dann $65 \cdot 10^3 \text{ cm} = 7,2 \cdot 10^{-2} \mu\text{F}$. Diese Gesamtkapazität wird von dem Induktor auf eine Spannung von

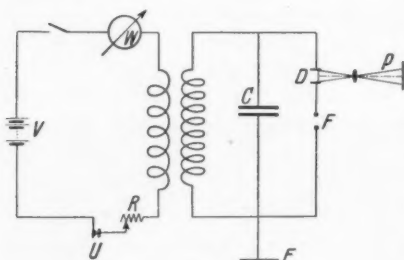


Fig. 2

$18 \cdot 10^3 \text{ Volt}$ vollkommen aufgeladen, wie die Versuche der Herren Lenard und Ramsauer zeigen. Bei einzelnen Ergebnissen meiner Versuchsreihe scheint sich jedoch eine gewisse Unvollständigkeit der Aufladung bemerkbar zu machen. Die Kugelfunkstrecke bei F ist auf die Span-

nung von $18 \cdot 10^3 \text{ Volt}$ eingestellt. Ist diese Spannung auf der Kapazität erreicht, so entlädt sich die aufgespeicherte Elektrizitätsmenge über Funkstrecke und Draht D zur Erde E . Der Draht ist zwischen zwei Elektroden in Form von je zwei aufeinanderliegenden Messingplatten festgeklemmt. Er kann sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Lage eingespannt werden. Für die auftretenden Erscheinungen ist die Lage des Drahtes ohne Einfluß. Die Zuleitungsdrähte im Entladungskreis müssen stark (2 mm Durchmesser) gewählt werden, und zwar erstens wegen der großen auftretenden Stromstärke, zweitens, damit der Hauptteil der Energie $I^2 \cdot R$ (R = Ohmscher Widerstand) im zu explodierenden Draht verbraucht wird. Die Explosion wird mit einer gewöhnlichen Kamera von 20 cm Brennweite in natürlicher Größe photographiert. Zur Vermeidung von Überbelichtung sind in den Strahlengang Blenden einzuschalten.

Bei späteren Untersuchungen der Explosion wurde der Draht zwischen die Pole eines permanenten Hufeisenmagneten

gebracht. Die Feldstärke im homogenen Teil des Feldes betrug, wie die Ausmessung ergab, 160 Gauss.

In weiteren Versuchen wird an die Stelle der Kamera die Anordnung, wie sie Fig. 3 zeigt, gebracht. Der Draht wird mittels einer Linse L über den rotierenden Spiegel S auf die Innenseite eines Kreiszylinders von 21 cm Durchmesser abgebildet. Auf die Innenseite des Zylinders wird ein Film gespannt. Es ist angebracht, in diesem Falle hochempfindliches Filmmaterial (Agfa-Isochrom) zu nehmen. Der Spiegel ist direkt auf der Achse eines Motors, die mit der Achse des Kreiszylinders zusammenfällt, befestigt. Er besteht aus verchromtem Messing. Die Umdrehungszahl des Motors beträgt etwa 1800 pro Minute. Sie ist bei den verschiedenen Versuchen infolge der geringen Güte des Motors nicht konstant.

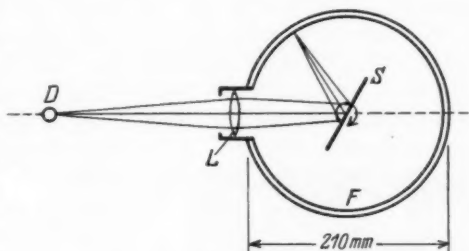


Fig. 3

An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, daß bei vorliegender Arbeit eine wesentlich kleinere aber veränderliche Kapazität zur Verfügung stand, als bei den eingangs erwähnten ausländischen Arbeiten. So wurde es möglich, die Explosion in Abhängigkeit von der Kapazitätsänderung bei kleiner Kapazität zu studieren. Die durch den Draht hindurchgesandte Elektrizitätsmenge konnte also variiert werden. Gerade diese Tatsachen führten zu den in der Arbeit beschriebenen Ergebnissen.

3. Die einzelnen Stadien der Explosion bei wachsender Energie

a) Keine Zerstörung des Drahtes

Geht die Entladung ohne eingeschaltete Kapazität durch einen Kupferdraht von 1 cm und größerer Länge und 0,08 mm Durchmesser, so kommt keine Explosion zustande. Die Herren

Lenard und Ramsauer haben den Wirkungsgrad des Induktors zu etwa 10 Proz. angegeben. Es würde dies einer Stromstärke von 10^{-2} Webern entsprechen, die den Draht, wie verständlich, nicht zur Explosion bringt.

b) Aufglühen des Drahtes an einzelnen Punkten

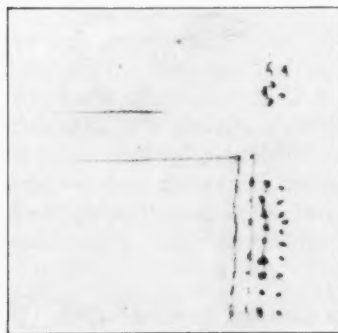
Die Einschaltung einer Kapazität von etwa $2 \cdot 10^3$ cm etwa $= 2 \cdot 10^{-3} \mu\text{F}$ führt die Zerstörung des Drahtes herbei. Mit einem peitschenähnlichen Knall explodiert der Draht, und zwar um so lauter, je größer die Kapazität. Die Leuchterscheinung ist bei sehr geringer Kapazität von rötlichem Aussehen. Die Intensität und Frequenz des maximal emittierten Lichtes wächst mit Vergrößerung der Kapazität. Hr. Anderson hat als höchste erreichte schwarze Temperatur $10000-20000^\circ\text{C}$ angegeben. In der Leuchterscheinung sind mit dem Auge nähere Einzelheiten nicht zu unterscheiden. Die photographische Aufnahmen von der gleichen Art wie Fig. 1 zeigen, daß der Draht nur an einzelnen über seine ganze Länge verteilten Punkten aufglüht.

Photographie mit rotierendem Spiegel

Der Draht befindet sich wie bisher in horizontaler Lage. Auch die Rotationsachse des Spiegels verläuft horizontal. Diese

Anordnung gestattet die einzelnen Phasen der Explosion zeitlich auseinanderzuziehen und zwar in einer zur Drahtachse senkrechten Richtung. Fig. 4 gibt die genaue Reproduktion einer (nicht ganz einwandfrei entwickelten)

Aufnahme. Man sieht deutlich, daß vier Halbschwingungen durch den Draht hindurchgegangen sind. Der zeitliche Abstand zwischen den einzelnen Drahtbildern stimmt in der Größenordnung (die Selbstinduktion des Schwingungskreises ist nicht



Kupfer, $l = 5$ cm, $d = 0,08$ mm,
 $C = 2 \cdot 10^3$ cm

Fig. 4

genau bekannt) mit der durch Kapazität und Selbstinduktion der Zuleitungsdrähte gegebenen Schwingungsdauer des Entladungskreises überein. In der Zeit zwischen den einzelnen Schwingungsamplituden kühlt der Draht sich wieder so weit ab, daß die von ihm ausgehende Lichtemission keinen Eindruck auf dem hochempfindlichen Film hinterläßt. Die Zeit, bis der Draht so weit zerstört ist, daß kein Stromdurchgang mehr ersichtlich, ist durch die Dauer von 4 Halbschwingungen gegeben und beträgt 10^{-3} Sek. Man sieht bei dieser Aufnahme wieder wie in Fig. 1 nur einzelne leuchtende Punkte.

c) Ausschleudern glühender Teilchen

Die Kapazität wird auf 10^4 cm vergrößert. Die perlenstrunuartige Anordnung der einzelnen glühenden Punkte verwandelt sich in ein kontinuierliches Band von 1—3 mm Durchmesser. Aus dem Draht werden makroskopische *glühende Teilchen* *herausgeschleudert*. Sie beschreiben auf Grund der Schwerkraft Parabelbahnen. Ein typisches Beispiel zeigt Fig. 5. Die Umkehr der Bahnen an der Seite der Figur ist auf Reflexion an einer festen Wand zurückzuführen. Durch Messung an dieser und anderen Aufnahmen ist aus der Parabelform die Anfangsgeschwindigkeit der ausgeschleuderten Teilchen zu berechnen. Die Luftreibung bleibt hierbei unberücksichtigt. Die gute Einhaltung der Parabelbahn zeigt, daß wir keine extrem kleinen Teilchen, für die die Luftreibung von größerem Einfluß wäre, vor uns haben. Die Ausmessung aufgefangener Teilchen ergab einen Durchmesser von etwa $\frac{2}{10}$ mm. Eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit von den Daten des Sekundärkreises ist nicht feststellbar, da schon für jeden Einzel-



Kupfer, $l = 6$ cm,
 $d = 0,08$ mm, $C = 10 \cdot 10^3$ cm

Fig. 5

versuch ein Geschwindigkeitsbereich vorhanden ist. Für alle untersuchten Metalle ergeben sich für die Radialkomponente der Geschwindigkeit in der zur photographischen Platte parallelen Ebene Werte, die zwischen $1 \cdot 10^1$ und $3 \cdot 10^2$ cm/sec liegen. Verlängerung des Drahtes oder Vergrößerung des Durchmessers haben die gleiche Wirkung wie Verkleinerung der Kapazität, d. h. es tritt die unter b) beschriebene Erscheinung auf. Häufig findet jedoch auch dann in der eben beschriebenen Art an einzelnen Stellen die Ausschleuderung der Metallteilchen statt.

Die spezifische Ladung der ausgeschleuderten Teilchen

Bei einzelnen Aufnahmen zeigte sich, daß davonfliegende Partikel Schraubenbahnen beschrieben. Dies ließ vermuten, daß die Teilchen oder ein Teil derselben Ladung mit sich führen. In diesem Falle bewirkt ein vorhandenes Magnetfeld eine derartige Ablenkung.

Zur Untersuchung dieser Frage wurde das Verhalten der Teilchen sowohl im Magnetfeld als auch im elektrischen Feld beobachtet. Im ersten Falle wurde die Explosion selbst in einem Magnetfeld, das in seinem homogenen Teil die Feldstärke 160 Gauss besaß, vorgenommen. Die Aufnahmen zeigen, daß ein großer Teil der Partikel Schraubenbahnen um eine Parabel als Achse beschreiben. Die Krümmungsradien der Schraubengänge liegen zwischen 0,01 und 0,5 cm. Auch Fig. 5 zeigt eine derartige Aufnahme. Die magnetischen Kraftlinien verlaufen horizontal, parallel zur Bildebene. Der eine Magnetpol ist seitlich durch die Reflexionen der Teilchen angedeutet. Das positive Bild läßt nur schlecht erkennen, daß viele der Parabelbahnen aus feinen Schrauben bestehen, da der Krümmungsradius hier von der Größenordnung 10^{-2} cm ist. Auf dem Negativ sind die Schraubenbahnen jedoch deutlich sichtbar. Unter den gleichen Versuchsbedingungen ist Fig. 6 erhalten, und zwar mit einem Nickeldraht. Die sehr häufig sichtbare einseitige Abschattierung der Schraubenbahnen dürfte auf zentrifugal ausgeschleuderten Metaldampf zurückzuführen sein. Wir scheinen hier die Übereinanderlagerung von Gravitationswirkung und Wirkung des Magnetfeldes zu haben. Die letztere verursacht die gleiche Erscheinung wie bei Elektronen, die

Dun

mit
richvom
wur $d =$ sprac
daß
trisch
oben
(Die
ExplVerta
Funk
Strom
wie
Meng
erhalt
Vorze

mit einer anfänglichen Geschwindigkeitskomponente in Feldrichtung durch ein Magnetfeld hindurchfliegen.

Zur Untersuchung im elektrischen Querfeld wurde seitlich vom Draht ein Kondensator angebracht. Die Platten desselben wurden an die Pole einer Influenzmaschine gelegt, die Spannung mit Meßfunkenstrecke bestimmt. Einer Spannung von $40 \cdot 10^3$ Volt und einem Plattenabstand von 5,5 cm ent-



Nickel, $l = 10$ cm,
 $d = 0,13$ mm, $C = 16 \cdot 10^3$ cm

Fig. 6



Nickel, $l = 10$ cm,
 $d = 0,13$ mm, $C = 16 \cdot 10^3$ cm

Fig. 7

sprach somit ein Feld von $7,3 \cdot 10^3$ Volt/cm. Es zeigt sich, daß einzelne der Parabelbahnen beim Eintreten in das elektrische Feld das Vorzeichen ihrer Krümmung wechseln, nach oben gebogen werden. Fig. 7 gibt eine derartige Aufnahme. (Die große Anzahl der Teilchen ist auf die Aufnahme mehrerer Explosionen bei derselben Platte zurückzuführen.)

Über das Vorzeichen der Ladung ist folgendes zu sagen: Vertauschen wir in der Versuchsschaltung, wie sie Fig. 2 zeigt, Funkenstrecke F und Draht D , so daß also der Draht vor dem Stromdurchgang an Erde liegt, so erhalten wir sowohl positiv wie negativ geladene Teilchen und zwar in etwa gleicher Menge. Bleibt die Schaltung die gleiche wie in Fig. 2, so erhalten wir Ladung eines Vorzeichens im Überschuß. Dieses Vorzeichen ist bestimmt durch die Stromrichtung im Primär-

kreis; bei Umkehrung der Stromrichtung kehrt sich auch das Vorzeichen um.

Auf Grund dieser Tatsachen ist es nicht möglich, einen Zusammenhang der Aufladung der Teilchen mit dem Vorgang der Stromleitung im Innern von Metallen zu erkennen.

Bei ursprünglicher Erdung des Drahtes werden infolge Energiezufuhr etwa gleichviel positiv und negativ geladene Teilchen entstehen. Im zweiten Fall ist das Vorzeichen der Aufladung der oberen Belegung der Kapazität im Sekundärkreis und damit auch des Drahtes durch die Richtung des Öffnungsstromes im Induktor gegeben.

Quantitatives

Die Parabelform jeder Bahn im Gravitationsfeld erlaubt die Geschwindigkeitskomponenten der Teilchen zu berechnen. Die Kenntnis dieser Komponenten gestattet eine e/m -Bestimmung aus der Bahn im elektrischen Feld. Es sei y die Feldrichtung, x die dazu senkrechte Richtung, v_x und v_y die entsprechenden Geschwindigkeitskomponenten im Nullpunkt, g die Erdbeschleunigung, F die Feldstärke.

Dann ist:

$$\frac{e}{m} = \frac{2}{F} \left(\frac{g}{2} - \frac{y}{x^2} \cdot v_x^2 + \frac{v_y \cdot v_x}{x} \right).$$

Die aus den Parabeln entnommenen Werte ergeben:

$$\frac{e}{m} = 10^{-6} \text{ bis } 10^{-8} \text{ Coulomb/g.}$$

Hier liegt ein Widerspruch gegenüber den Beobachtungen im Magnetfeld vor. Die hier gemessenen Krümmungsradien sind so klein, daß eine wesentlich größere spezifische Ladung sich ergeben würde. Die aus den Schraubenbahnen zu berechnende spezifische Ladung $\left(\frac{e}{m} = \frac{v_{\text{vertikal}}}{\dot{\Phi} \cdot r} \right)$ ist so groß, daß schon in wesentlich schwächeren elektrischen Feldern von z. B. 20 Volt/cm eine deutliche Ablenkung sich ergeben müßte. Diese konnte nicht festgestellt werden. Merkwürdig ist weiterhin die geringe Änderung der Krümmungsradien der Schrauben-

gänge längs der Bahnen, trotz der sicherlich vorhandenen Änderung der wirksamen vertikalen Geschwindigkeitskomponente. Auch das Auftreten derart geringer längs einer Bahn ziemlich konstanter Krümmungsradien ohne Zusatzmagnetfeld ist eigenartig. Die auftretenden Kräfte könnten hier nur von den Magnetfeldern der in der Umgebung befindlichen Eisenstative oder des Stromes herrühren. Da diese Felder sicherlich jedoch sehr inhomogen sind, läßt sich die Erscheinung mit dieser Tatsache nicht in Einklang bringen.

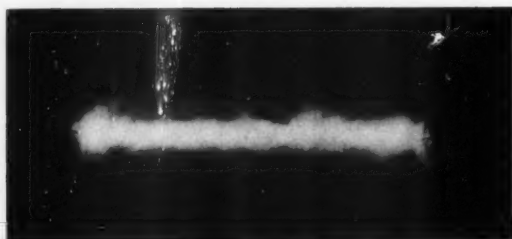
Es scheint also noch eine andere Ursache die Schraubenbahnen zu bewirken. Ein ursprünglich schon vorhandener Drall zusammenwirkend mit der Luftreibung kann nicht als Ursache angesehen werden. Desgleichen nicht ein vielleicht vorhandenes magnetisches Moment der Teilchen. Dies insbesondere nicht, da die Schraubenbahnen sowohl bei ferromagnetischen Stoffen (Nickel) als auch bei diamagnetischen (Kupfer-Silber) beobachtet wurden.

Es liegt hier also eine Erscheinung vor, die durch weitergehende Untersuchungen noch zu klären wäre.

d) Ausbildung der Metaldampfschichten

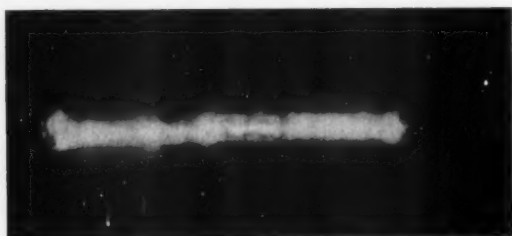
Die Kapazität wird weiter vergrößert. Bei $C = 2 \cdot 10^4$ bis etwa $6 \cdot 10^4$ cm und 0,02 bis 0,1 mm Drahtdurchmesser tritt die in Figg. 8, 9 und 10 ersichtliche Erscheinung auf. *Die Explosion ist geschichtet.* Es sind in diesen Fällen Silberdrähte verwandt, die die Schichtung am klarsten zeigen. Auch bei Explosionen von Drähten anderen Metalles tritt die Schichtung auf. Das auffallende an diesen Aufnahmen ist die schon mit dem unbewaffneten Auge deutlich wahrnehmbare Vergrößerung des Schichtenabstandes mit zunehmendem Drahtdurchmesser. Der Schichtabstand hängt bei gleichem Metall nur vom Drahtdurchmesser ab.

Mr. Anderson (a. a. O.) hat diese Schichtung auch bei seiner weitaus größeren Kapazität beobachtet. Die Schichtungserscheinung zeigt sich bei seinen Versuchen nur als Anfangsstadium der Explosion. Seine sich über die gesamte Explosionszeit erstreckenden Aufnahmen geben jedoch die Schichtung nicht wieder. Sie waren von der gleichen Art wie die, die unter 3e beschrieben werden sollen.



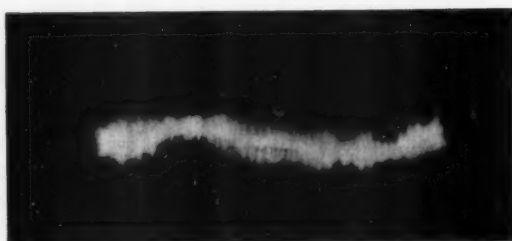
Silber, $l = 5$ cm, $d = 0,030$ mm, $C = 56 \cdot 10^8$ cm

Fig. 8



Silber, $l = 5$ cm, $d = 0,060$ mm, $C = 49 \cdot 10^8$ cm

Fig. 9



Silber, $l = 5$ cm, $d = 0,094$ mm, $C = 65 \cdot 10^8$ cm

Fig. 10

Dur

65
klein
vollk
nur

bind

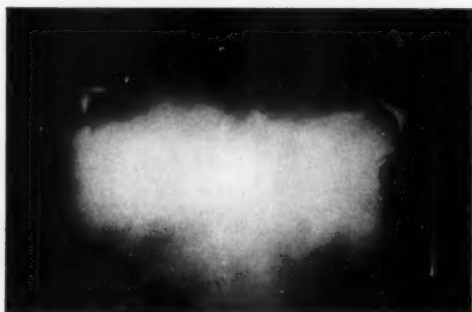
gren
Inter
Art
von
Schi
schle

den
Insb
fügu
durc
ersic
hess
verw

e) Gleichmäßige Verdampfung des Drahtes

Es wird nun die gesamte vorhandene Kapazität von $65 \cdot 10^3$ cm eingeschaltet. Bei einem Draht von 0,08 mm und kleinerem Durchmesser *verschwindet die Schichtung* wieder vollkommen. Die Aufnahmen derartiger Explosionen lassen nur wenig Einzelheiten erkennen (Fig. 11).

Ein breiter Zylinder von 15—20 mm Durchmesser verbindet die Elektroden. Der Zylinder ist teilweise scharf be-



Kupfer, $l = 4,5$ cm, $d = 0,08$ mm, $C = 65 \cdot 10^3$ cm

Fig. 11

grenzt, teilweise unregelmäßig und nach außen allmählich an Intensität abnehmend. Diese Aufnahmen sind von der gleichen Art wie sie Hr. Anderson im allgemeinen erhielt. Ein Draht von größerem Durchmesser zeigt bei dieser Kapazität wieder Schichtung, die jedoch mit zunehmendem Drahtdurchmesser schlechter wird.

Aufnahmen mit rotierendem Spiegel, vorgenommen bei den Explosionsstadien 3d und e lassen nicht viel erkennen. Insbesondere ist wegen der geringen Tourenzahl des zur Verfügung stehenden Motors in diesem Falle die Anzahl der durch den Draht hindurchgegangenen Schwingungen nicht ersichtlich. Es sei an dieser Stelle auf die mit weitaus besseren Mitteln hergestellten Aufnahmen von Hrn. Anderson verwiesen.

Aus weiteren Aufnahmen im Magnetfeld ergibt sich, daß auf die Stadien 3d und e das Magnetfeld keinen Einfluß hat.

Aus den gegebenen Daten geht schon hervor, daß bei gegebener Drahtlänge und gegebenem Drahtdurchmesser die Grenze zwischen zwei Stadien durch einen bestimmten Wert der Kapazität nicht scharf festzulegen ist. Es dürfte dies sehr wahrscheinlich teilweise auf Inhomogenitäten des Drahtes, teilweise auf die nicht ganz gleichmäßige Aufladung der Kondensatoren zurückzuführen sein. Der Gang der Erscheinungen mit zunehmender Kapazität ist bei allen untersuchten Metallen der gleiche.

4. Versuche zur Klärung der punktförmigen Leuchtanordnung und der Dampfschichtenbildung

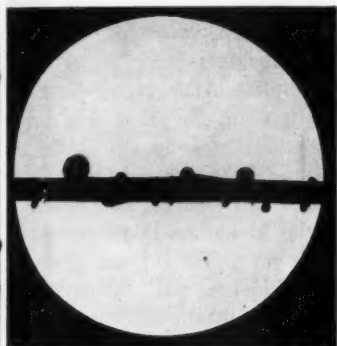
a) Die Ausbildung von Unduloiden nach kurzdauernder Verflüssigung des Drahtes beim Stromdurchgang

Die beschriebenen Erscheinungen bei wachsender Stromstärke lassen erkennen, daß der Explosionsvorgang in vier verschiedenen Stadien verläuft, vom Aufglühen des Drahtes an einzelnen Punkten bis zu seiner vollständigen und gleichmäßigen Verdampfung. Merkwürdig und bisher ungeklärt ist das Aufglühen des Drahtes an einzelnen regelmäßig angeordneten Punkten (vgl. Fig. 1) und die Ausbildung der Dampfschichten senkrecht zur Drahtachse (vgl. Figg. 8, 9, 10). Es ist die Frage, ob die Ursache der Schichtenbildung in dem Durchgang des Stromes durch den Metaldampf zu suchen ist, wie man es von den Gasentladungen her kennt, oder ob sie auf eine Eigenschaft des festen oder flüssigen Metaldrahtes zurückzuführen ist. Für letztere Auffassung spricht folgender Versuch: Wird während der Explosion über ein mittleres Stück des Drahtes ein Stück Papier gehängt, so entsteht hier einseitig ein vollkommen metaldampffreier Bezirk. Trotzdem ist aber auf beiden Seiten des Papiers wiederum die Schichtung in der gleichen Weise vorhanden wie auf den Abbildungen über die ganze Drahtlänge.

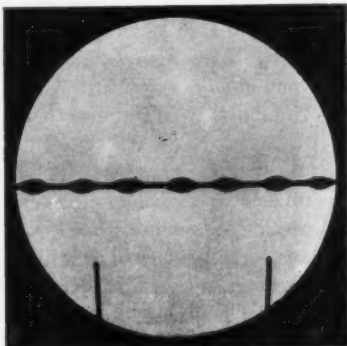
Zur Untersuchung dieser Erscheinung dienten folgende Versuche: eine 110 Voltbatterie wird unter Vorschaltung eines veränderlichen Widerstandes über einen Metaldraht kurz-

geschlossen. Die Stromstärke wird derart gewählt, daß der Draht an beliebiger Stelle gerade durchbrennt.

Betrachten wir einen derart behandelten Nickeldraht, wie ihn Fig. 12 in 25 facher Vergrößerung zeigt. Der Durchmesser des Drahtes beträgt 0,13 mm. Schon vor dem Stromdurchgang war der Draht oberflächlich stark oxydiert und verunreinigt; nach dem Stromdurchgang ist er infolge der Erhitzung vollkommen oxydiert. Wir sehen eine Anzahl tropfenförmiger Ausbauchungen. Das flüssige Metall im Innern hat die feste Hülle an der



Nickel
Vergrößerung 1 : 25
Fig. 12



Silber, $d = 0,060$ mm, $J = 8$ Weber
Vergrößerung 1 : 25
Fig. 13

Oberfläche gesprengt und ist in der Art einer vulkanischen Eruption aus dem Innern hervorgequollen. Die Abkühlung erfolgt sehr schnell, da der Strom infolge Durchbrennens des Drahtes unterbrochen wird. Die herausgequollenen Metallteilchen bleiben daher an der Oberfläche haften.

Einen vollkommen anderen Vorgang beobachten wir dagegen, wenn wir statt Nickel ein Edelmetall nehmen. Der Draht sei vor dem Stromdurchgang vollkommen sauber. Auch nach dem Stromdurchgang ist er blank, zeigt nur an einzelnen Stellen Anlauffarben. Es entsteht eine Deformation des Drahtes, wie sie Fig. 13 zeigt, eine Art Perlenschnur mit regelmäßig angeordneten Ausbauchungen und Einschnürungen.

Die in der Beschriftung des Bildes angegebene Stromstärke ist aus dem vorgeschalteten Widerstand und dem Widerstand des Drahtes berechnet unter der Annahme, daß der gesamte Draht geschmolzen ist, ist daher nicht sehr exakt. Das Silber besitzt einen Feingehalt von 90 Proz. Es ist bei diesen Versuchen praktisch von Nutzen, an Stelle des einen Drahtes zwei hintereinandergeschaltete zu nehmen, deren Gesamtlänge etwa 20 cm beträgt. Meistens brennt dann nur der eine Draht durch, während der andere vollkommen unverletzt bleibt. Man erhält auf diese Weise ein recht langes Stück derartig deformierten Drahtes.

Spannt man einen wesentlich dickeren Silberdraht ein, so erhalten wir nach Stromdurchgang Formen, wie sie Fig. 14 zeigt. Bei diesem Draht sind die einzelnen Bäuche weiter voneinander entfernt. Auf die quantitative Auswertung dieses Ergebnisses soll später eingegangen werden. Erhöhen wir die Stromstärke, so wird der Durchmesser der Bäuche immer größer, der der Verengungen immer kleiner. Dabei geschieht dann folgendes: zwischen je zwei Bäuchen bildet sich an sehr vielen Stellen ein neuer Bauch von sehr viel kleinerem Durchmesser aus. Er liegt in der Mitte der Verengung. Es sei die große Ausbauchung mit „Primärbauch“, die kleine mit „Sekundärbauch“ bezeichnet. In Fig. 14 ist eine Anzahl dieser Sekundärbauche am Draht kleinsten Durchmessers ersichtlich.

Beim Silberdraht von 0,135 mm Durchmesser ist in der Nähe der Elektroden die Abkühlung infolge Wärmeleitung recht stark. Deshalb ist in der Nähe der Elektroden der Durchmesser der Bäuche geringer. Wir betrachten Stücke dieses Drahtes, die verschieden weit von den Elektroden entfernt sind. Wir haben dann die zeitliche Aufeinanderfolge des Deformationsvorganges vor uns. Um dies sichtbar zu machen, sei Fig. 15 hinzugefügt. Man denke sich als erstes Stadium den zylinderförmigen Draht hinzu, als letztes den in einzelne Kugeln zerfallenen. Dabei ist die Anzahl der Kugeln gleich der Anzahl der Bäuche.

Kupfer und Platin zeigen das gleiche Verhalten wie Silber, wobei beim Platin entsprechend der höheren Schmelztemperatur eine größere Stromstärke zu nehmen ist. Wegen des großen spezifischen Widerstandes wurde hier mit 180 Volt Spannung gearbeitet. Golddraht stand nur mit 75 v. H. Feingehalt zur

Durch

Verfü,
die ei
Ausl
gegeb



S

v

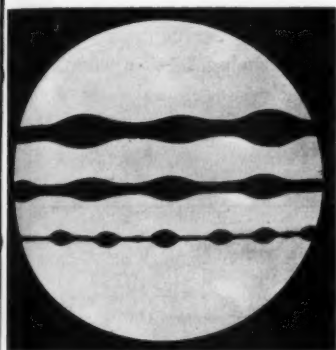
Einsc
sator
wähl

forma
Long

häng
gleich
der l
ein d
dann

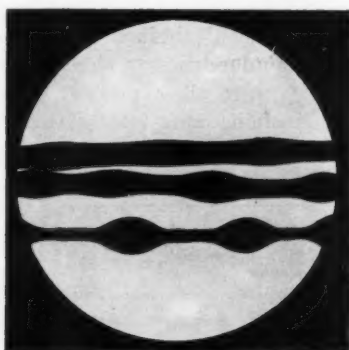
mess

Verfügung; er zeigt das gleiche Verhalten wie Silber, jedoch die einzelnen Stadien des Deformationsvorganges in schlechter Ausbildung. Eine einleuchtende Erklärung hierfür wird später gegeben werden.



$\bar{d} = 0,135$ mm
Silber, $d = 0,094$ mm
 $d = 0,060$ mm
Vergrößerung 1 : 25

Fig. 14



Silber, $d = 0,135$ mm
Vergrößerung 1 : 25

Fig. 15

Eine Nachprüfung ergibt, daß die Deformation auch bei Einschaltung des Drahtes in den Entladungskreis des Kondensators auftritt. In diesem Fall muß die Kapazität klein gewählt werden.

b) Ausmessung der Durchmesser und Abstände der Unduloide

Die Ausmessung der Durchmesser und Abstände der Deformationsstellen der Drähte wurde mit einem Zeiss'schen Longitudinalkomparator vorgenommen. Sie ergibt folgendes:

Der Abstand zwischen den einzelnen Bäuchen ist *unabhängig von der Stromstärke*. Er ist *konstant für Drähte gleichen Metalls und gleichen Durchmessers*. Der mittlere Fehler der Einzelmessung ist ziemlich groß. Häufig findet man, daß ein oder auch mehrere Bäuche ausfallen; der Abstand beträgt dann ein ganzzahliges Vielfaches des kleinsten Wertes.

Mit der Vergrößerung der Stromstärke wächst der Durchmesser der Bäuche, verkleinert sich demgemäß der Durchmesser

der Verengungen. Es treten die schon erwähnten Sekundärbäuche in der Mitte zwischen zwei primären liegend auf. Durch Wägung wurde festgestellt, daß die bei der Erhitzung auftretende Verdampfung einen maximalen Massenverlust von 5 Proz. ergibt. Es kann also für das Verhältnis Abstand zweier Bäuche Drahtdurchmesser der vor dem Versuch gemessene Drahtdurchmesser ohne größeren Fehler eingesetzt werden.

Aus einer großen Anzahl von Messungen sei hier eine Meßreihe aufgeführt. Der Abstand zwischen einem Primär-

Tabelle 1

Silber

$2R = 0,06 \text{ mm } \Phi$ Gemess. Abstand zweier Bäuche	d	$2R = 0,094 \text{ mm } \Phi$ Gemess. Abstand zweier Bäuche	d
10^{-2} mm	10^{-2} mm	10^{-2} mm	10^{-2} mm
29	14,5	40	20,0
28	14,0	40	20,0
25	12,5	48	24,0
27	13,5	45	22,5
30	15,0	54	27,0
26	13,0	32	16,0
29	14,5	48	24,0
30	15,0	42	21,0
25	12,5	40	20,0
24	12,0	40	20,0
15d	15,0	48	24,0
26	13,0	48	24,0
25	12,5	46	23,0
26	13,0	44	22,0
28	14,0	47	23,5
13d	13,0	43	21,5
15d	15,0	43	21,5
24	12,0	43	21,5
28	14,0	40	20,0
25	12,5	33	16,5
15d	15,0	33	16,5
15d	15,0	41	20,5
		44	22,0
	$d_{\text{mittel}} =$	42	21,0
	$13,6 \cdot 10^{-2} \text{ mm}$	24d	24,0
	d	29d	29,0
	$\frac{d}{2R} = 2,27$	48	24,0
		48	24,0
			$d_{\text{mittel}} =$
			$21,9 \cdot 10^{-2} \text{ mm}$
			d
			$\frac{d}{2R} = 2,33$

und einem Sekundärbauch ist mit d bezeichnet. Die Angabe „ d “ hinter dem gemessenen Wert bedeutet das Auftreten eines Sekundärbauches.

Tab. 2 gibt weitere Werte für Silberdraht von 0,06 mm Durchmesser.

Es ist dabei L die Länge des Drahtes bzw. die Gesamtlänge zweier hintereinander geschalteter Drähte.

I die Stromstärke in Weber, berechnet aus der Spannung und dem Gesamtwiderstand des Schließungskreises.

d_B der Durchmesser der Primärbäuche,

d_V der Durchmesser der Verengungen,

R der ursprüngliche Radius des Drahtes = 0,03 mm,

$2d$ der Abstand zweier Primärbäuche.

Tabelle 2
Silber

L cm	I Weber	d_B μ	d_V μ	$2d$ μ	$\frac{d}{2R}$
40,0	3,1	85	37	255	2,13
33,0	3,5	85	37	275	2,29
30,0	3,8	85	35	279	2,33
27,5	3,9	97	33	270	2,25
17,5	5,0	100	20	270	2,25
17,5	6,1	102	20	—	—
7,5	6,9	102	18	300	2,50
17,5	7,3	—	alles zerfallen		—
Mittel:				275	2,29

Trotzdem jeder der angegebenen Werte für $2d$ das Mittel aus mindestens 50 Einzelmessungen ist, ist die Streuung doch noch recht beträchtlich.

Für Silberdrähle verschiedenen Durchmessers finde ich folgende Werte:

Tabelle 3

Durchmesser $2R$ μ	$2d$ μ	$\frac{d}{2R}$
20	92	2,30
31	144	2,32
60	275	2,29
94	436	2,32
135	630	2,33
Mittel:		2,31

Wir sehen also, daß für das gleiche Metall und Drähle verschiedenen Durchmessers das Verhältnis

$$\frac{d}{2R} = \frac{\text{Abstand Primär-Sekundärbauch}}{\text{ursprünglicher Drahtdurchmesser}}$$

konstant ist, und zwar ist die Konstante für Silber 2,31.

Für andere Metalle ergeben sich folgende Konstanten:

Tabelle 4

	Draht ϕ 2 R μ	2 d μ	$\frac{d}{2R}$
Kupfer	80	400	2,5
Platin	20	110	2,7
Gold	60	290	2,4

Die Konstanten weichen also bis zu 17 v. H. von der für Silber ab. Die Abweichungen sind trotz der großen Fehlergrenze nicht so klein, daß man ihnen nicht Wirklichkeit zuschreiben müßte.

c) Ursache der Deformation der Drähle

Die Deformation tritt, wie man sieht, besonders an Drählen auf, die nicht oder schwer oxydierbar sind. Der Effekt wird also an das Vorhandensein reiner Oberflächen flüssigen Metalls gebunden sein. Unsere Drähle werden im Augenblick des Stromdurchganges zu flüssigen Metallzylindern. Ein Flüssigkeitszylinder, dessen Länge größer ist als sein Umfang, stellt eine Figur instabilen Gleichgewichts dar. Plateau¹⁾ hat dies zuerst beobachtet und beschrieben. Da die Arbeiten Plateaus weit zurückliegen und in der Zwischenzeit wenig auf diesem Gebiet gearbeitet worden ist, sei kurz das Wesentliche mitgeteilt. Plateau untersuchte die Formen, die der Schwere entzogene Flüssigkeiten annehmen, indem er Öl in eine gleich dichte Alkohol-Wassermischung brachte. Er behandelte weiterhin den Zerfall eines horizontal gelagerten Zylinders aus Quecksilber, den es ihm unter besonderen Versuchsbedingungen herzustellen gelang. Dabei traten während des Zerfalls als Übergangsstadien Deformationen des Zylinders

1) J. Plateau, *Statique des liquides*, Paris 1873, Bd. 1 Kap. 2, Bd. 2, Kap. 9.

auf, die denen der Drähte in der vorliegenden Untersuchung gleichen. Die so erhaltene Figur nannte Plateau Unduloid. Die Verwirklichung eines Unduloids für längere Dauer gelang ihm nicht; der Zerfall bis zum Endstadium, einer Reihe von Kugeln, ging in einer Zeit von der Größenordnung einer Sekunde vor sich. Zwischen zwei großen Kugeln lagen die sekundären, häufig auch noch tertiäre Kugeln wesentlich kleineren Durchmessers. Bei den Versuchen in Alkohol-Wassergemisch konnte Plateau eine halbe Periode des Unduloids verwirklichen. In seinen Arbeiten deutet Plateau schon an, daß der Zerfall eines von starkem Strom durchflossenen Drahtes in einzelne Kugeln ein Phänomen gleicher Art sei. Er findet für das konstante Verhältnis $d/2R$ den Wert 2,18. Dieser Wert ist nach Plateau nahezu unabhängig von der Art der Flüssigkeit. Er ändert sich um ein Geringes mit der Zähigkeit derselben.

Die gleiche Erscheinung ist theoretisch behandelt worden von Beer¹⁾ und Poincaré.²⁾ Beer findet in seinen Berechnungen für das genannte Verhältnis den Wert π , der schon durch die Experimente Plateaus sowie durch die vorliegenden Versuche widerlegt ist.

Wir haben uns somit den Deformationsvorgang unseres Drahtes so vorzustellen: Das Metall schmilzt durch die Stromwärme. Infolge des schnellen Wechsels des Magnetfeldes — das Durchbrennen erfolgt praktisch momentan — tritt wahrscheinlich die Hautwirkung auf. Die Oberfläche wird also zuerst flüssig werden. Der so entstehende Flüssigkeitszylinder ist wegen seiner großen Länge eine Figur instabilen Gleichgewichts. Es bildet sich das Unduloid bei einer immer vorhandenen kleinen Erschütterung. Dieses selbst ist auch wieder instabil und will sich weiter deformieren. Während dieser Zeit ist der Stromdurchgang aber schon unterbrochen und das Metall erstarrt in diesem Zustand. *Mittels dieser Methode gelingt es also, eine instabile Gleichgewichtsfigur von Flüssigkeiten auf beliebig lange Dauer gewissermaßen zu stabilisieren.*

1) A. Beer, Theorie der Elastizität und Kapillarität, Leipzig 1896, Kap. 4.

2) H. Poincaré, Capillarité Paris 1895, Cap. 4.

In der Nähe der Elektroden hat der Draht infolge der Wärmeleitung erst kurze Zeit später seine Schmelztemperatur erreicht; die Deformation ist daher im Augenblick der Stromunterbrechung noch nicht so weit vorgeschritten. Die Bildung der Sekundärbäuche tritt dann auf, wenn der Durchmesser der Verengungen so klein geworden ist, daß sie selbst instabil sind. In diesem Falle erfolgt die Deformation von neuem an einem Zylinder wesentlich geringeren Durchmessers. Diese Tatsache läßt das Auftreten tertiärer und weiterer Bäuche möglich erscheinen, die jedoch nicht beobachtet worden sind. Große Stromstärke bewirkt den vollkommenen Zerfall des Drahtes in einzelne Kugeln: das Metall ist in das Stadium des stabilen Gleichgewichts gekommen. Der Durchmesser der Kugeln muß, da ihr Abstand und damit ihr Volumen festliegt, einen bestimmten Wert haben. Eine einfache Rechnung ergibt, daß der Kugeldurchmesser das 1,9fache des ursprünglichen Drahtdurchmessers sein muß. Der Versuch bestätigt diesen Wert für die meisten Kugeln. Die für die Deformation notwendige Arbeit wird durch die Oberflächenspannung geleistet.

Ein Einfluß der Schwere macht sich weder bei horizontaler, noch bei vertikaler Einspannung des Drahtes bemerkbar. Die Zähigkeit des flüssigen Metalls ist zu groß, als daß in so kurzer Zeit eine Unsymmetrie der Meridiankurve der Figur durch die Schwere hervorgerufen werden könnte. Die Zähigkeit wird jedoch Einfluß auf die Art der Deformation haben. Mit ihr ändert sich das Verhältnis $d/2R$ für die verschiedenen Metalle.

Bei unedlen Metallen tritt diese Deformation nicht oder nur sehr unvollkommen auf. Sie werden oxydiert. *Maßgeblich für die Ausbildung des Unduloids ist die Reinheit der Oberfläche*; jede Verunreinigung wirkt störend. Bestätigt wurde die Annahme, daß schlechte oder unvollkommene Verformung auf die Oberflächenbeschaffenheit zurückzuführen ist, durch zwei Silberdrähte gleichen Durchmessers und verschiedener Oberflächenbeschaffenheit. Der eine derselben war blank und frisch gezogen; er zeigt sehr gute Deformation. Der andere war schon sehr alt und oberflächlich vollkommen oxydiert. Er zeigte eine schlechte Verformung, die Fehlergrenze wurde

wesentlich größer, jeder zweite häufig auch drei und mehr Bäume fielen aus. Ähnlich erklärt sich die schlechte Ausbildung bei 18karätigem Gold.

Gleichgeartete Erscheinungen

Es mag von Interesse sein, an dieser Stelle noch einige schon bekannte Erscheinungen anzuführen, die auf die gleiche Ursache zurückzuführen sind. Ein zwischen zwei Fingerspitzen befindlicher Öltropfen zeigt bei Auseinanderziehen der Finger die Einschnürungen. Infolge der Schwerewirkung wird dabei das Unduloid nicht in reiner Form auftreten.¹⁾ Die Spinne benetzt die Fäden ihres Netzes mit einem zähen Drüsensekret zwecks Einfangen von Insekten. Dieser zylinderförmige Überzug zerfällt wegen seiner Instabilität. Es bilden sich große primäre, kleine sekundäre und teilweise sogar tertiäre Tröpfchen. G. V. Boys²⁾ hat eine schöne Abbildung dieser Erscheinung gegeben. Ein Metalldraht, der aus einer benetzenden Flüssigkeit gezogen wird, zeigt nach sofortigem Zerfall des haftenden Flüssigkeitszylinders die Tropfenanordnung längs des Drahtes. Hr. Lenard³⁾ hat bei seiner Untersuchung über schwingende Tropfen eine gleichartige Erscheinung beobachtet. Seine Aufnahmen zeigen, daß bei der Ablösung der Tropfen von der Rohröffnung auf einen großen ein eventuell auch mehrere kleine folgen. Ebenso geht die Bildung von Tropfen aus einem Flüssigkeitsstrahl vor sich, wobei der Strahl schon vorher die typische Form des Unduloids annimmt. Eine zwischen zwei Ringen gespannte Seitenlamelle zeigt bei Spannung, infolge Entfernung der Ringe, das vom Unduloid etwas abweichende Katenoid. Über die Stabilität von Flüssigkeitszylindern sind Versuche bei Boys (a. a. O.) angegeben.

d) Theorie der Deformationen

Hr. Bakker⁴⁾ hat eine Berechnung der Stabilitätsgrenze von Flüssigkeitszylindern und damit zugleich des Verhältnisses

1) Vgl. R. W. Pohl, Einf. i. d. Mechanik u. Ak. S. 130. 1930.

2) C. V. Boys, Soap Bubbles S. 86. 1890; Deutsche Übersetzung S. 35. 1892.

3) P. Lenard, Wied. Ann. 30. S. 209. 1887.

4) G. Bakker in Wien-Harms, Handb. d. Experimentalphysik 6. S. 128. 1928.

$d/2R$ durchgeführt. Er nimmt eine rein sinusoidale Verformung des Zylinders an und findet dabei $\frac{d}{2R} = \pi$. Die Beobachtungen an metallischen Haardrähten ergeben einen beträchtlich davon abweichenden Wert. Schon die Figg. (13, 14, 15) widerlegen die Berechtigung der Annahme einer sinusoidalen Verformung, selbst für das allererste Stadium. Bakker erklärt auch, daß seine Berechnung nur eine Annäherung gibt.

Außer der Oberflächenspannung werden bei der Deformation Reibungs- und Trägheitskräfte wirksam sein. Ohne dieselben würde aus dem Zylinder flüssigen Metalls die Figur kleinster Oberfläche, eine Kugel entstehen.

Der Zylinder stellt eine Figur labilen Gleichgewichtes dar. Die Deformation läßt als Endstadium die Kugeln, Figuren stabilen Gleichgewichtes entstehen. Wenn wir annehmen, daß während der Deformation stets nahezu labiles Gleichgewicht herrsche, so erlaubt uns diese Annahme eine einfache Berechnung des Verhältnisses $d/2R$.

Zylinder, Unduloid und Kugeln sind Figuren konstanter mittlerer Krümmung. Sie gehorchen damit der Formel von Laplace und Gauss, d. h. unter Vernachlässigung des Schweregliedes, ist:

$$\alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \text{const} = p,$$

wo α die Oberflächenspannung,

p der Kapillardruck,

R_1 und R_2 die Hauptkrümmungsradien oder allgemeiner die Krümmungsradien in zwei aufeinander senkrecht stehenden Ebenen;

mit R_K sei der Radius der entstehenden Kugeln bezeichnet.

Für den Zylinder ist

$$R_1 = R, \quad R_2 = \infty,$$

somit:

$$\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{1}{R}.$$

Für die Kugeln

$$R_1 = R_2 = R_K,$$

sonit:

$$\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = \frac{2}{R_K}.$$

R_K ergibt sich auf Grund des konstanten Volumens:

$$R^3 \pi l = \frac{4}{3} R_K^3 \pi \cdot \frac{l}{2d},$$

also:

$$R_K = \sqrt[3]{\frac{3}{4} R^2 \cdot 2d}.$$

Dies ergibt:

$$\frac{1}{R} = \frac{2}{R_K} = \frac{2}{\sqrt[3]{\frac{3}{4} R^2 \cdot 2d}}, \quad \underline{\underline{\frac{d}{2R} = 2,67.}}$$

Dieses Resultat stimmt mit dem experimentell ermittelten recht gut überein. Diese Tatsache spricht für die Berechtigung unserer Annahme, daß der Deformationsvorgang stets in der Nähe eines labilen Gleichgewichts verläuft.

e) Erklärung der Explosionserscheinungen

Auf Grund des bisher Gesagten ist eine Erklärung für die Explosionserscheinungen sofort möglich. Es zeigt sich nämlich, daß die bei den Unduloiden ermittelten Abstände der Bäuche mit den Schichtabständen bei der Explosion übereinstimmen. Das gleiche gilt für die punktförmige Anordnung des Leuchtens, für die vor meinen Untersuchungen Hr. F. Schmidt einen Wert von $d/2R = 2,2$ ermittelte. Wir erhalten hier allerdings häufig die Abstände $3d, 4d$, an einzelnen Stellen noch größere Zahlenwerte. Diese Tatsache beeinträchtigt das Ergebnis jedoch nicht, da sie, wie gezeigt, durch Oxydation erfolgte Verunreinigung der Oberfläche als Ursache hat. Es sei bemerkt, daß bei der Ausmessung der Schichtenabstände die Abweichungen vom Mittelwert größer sind als bei der Ausmessung der Unduloide. Es wird dies verständlich, wenn man bedenkt, daß die einzelnen Schichten eine unscharfe Begrenzung und nicht stets die gleiche Breite haben.

Der Draht bildet also bei Einschaltung in den Schwingungskreis im Augenblick des Stromdurchgangs ein flaches Unduloid. Der Draht leuchtet bzw. verdampft und zwar an den Verengungen besonders stark, denn dort ist der Widerstand und damit die entwickelte Stromwärme am größten. Im Falle der

Verdampfung wird dann der Metaldampf radial vom Drahte fortgeschleudert, dort am weitesten, wo die Verdampfung am stärksten ist, an den Verengungen. Damit erhalten wir die Schichtenbildung (Figg. 8, 9, 10). Eine allerdings weniger intensive Verdampfung wird auch an den Stellen der Bäuche erfolgen. Auf diese Tatsache ist die Erscheinung des mittleren kontinuierlichen Bandes in Figg. 8, 9, 10 zurückzuführen. Reicht die in den Draht hineingesandte Energie wohl zum schnellen Schmelzen, nicht dagegen zur Verdampfung des Metalls aus, so erhalten wir die Erscheinung davonfliegender flüssiger Metallpartikel, die auf Grund der Gravitationswirkung die Parabelbahnen beschreiben. Falls vor Ausbildung des Unduloids Oxydation der Oberfläche erfolgt, wird die Punkt- oder Schichtenfolge nicht erscheinen. Edle Metalle werden diese Erscheinung also besser zeigen als unedle. Das unter 3d beschriebene Stadium dürfte allerdings wohl bei jedem Metall mit reiner Oberfläche auftreten. Die Verdampfung ist hier so stark, daß die in der Umgebung des Drahtes befindliche Luft durch den ausströmenden Metaldampf sofort zurückgedrängt wird. Auch im letzten Stadium, das ein breites kontinuierliches Band leuchtenden Metaldampfes darstellt, erfolgt die Unduloidbildung. Die erwähnten Aufnahmen des Hrn. Anderson beweisen das. Allerdings bildet sie sich nur in einer sehr kurzen Zeit zu Anfang des Stromdurchgangs, daher nur sehr minimal aus. Während dieser Zeit treten dann die Schichten auf. Dann ist die Verdampfung infolge der großen Energiezufuhr jedoch überall, auch an den Bäuchen, so stark, daß Einzelheiten nicht mehr auf der über die Gesamtzeit der Explosion summierenden photographischen Aufnahme sichtbar sind.

Es sei noch bemerkt, daß die von Hrn. Bethge¹⁾ beobachtete mechanische Verformung (Knickung) durch elektrische Entladungen im Laufe dieser Untersuchungen auch festgestellt wurde. Für diesen Zweck war die Art der Einspannung der Drähte keine reine Versuchsbedingung. Jedoch bestand schon — eine nähere quantitative Untersuchung und Ausmessung wurde nicht vorgenommen — dem Augenschein nach das Vorherrschen einer „bestimmten Wellenlänge“.

1) O. Bethge, Ann. d. Phys. [5] 8. S. 475. 1931.

5. Zusammenfassung

Die Erscheinungen beim Durchgang der Elektrizität durch metallische Haardrähte werden untersucht.

I. Es sind bei zunehmender Energie vier Explosionsstadien zu unterscheiden (Abs. 3).

II. Zwei Stadien, die punktförmige Anordnung der Leuchterscheinung und die schichtenförmige Anordnung des verdampften Metalls sind durch eine Deformation des verflüssigten Drahtes zu deuten (Abs. 4a).

III. Diese Deformation ist eine Kapillaritätserscheinung; auf Grund der Oberflächenspannung des flüssigen Metallzylinders bildet sich ein Unduloid (Abs. 4c).

IV. Der Abstand der Bäuche des Unduloids ist nur wenig abhängig vom Metall. Er ist proportional dem ursprünglichen Drahtdurchmesser. Die Proportionalitätskonstanten für die untersuchten Metalle liegen zwischen 2,3 und 2,7 (Abs. 4b).

V. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit dem J. Plateaus. Es weicht vom theoretisch ermittelten Ergebnis A. Beers ab (Abs. 4c).

VI. Das Unduloid ist eine Fläche konstanter mittlerer Krümmung. Eine auf dieser Tatsache beruhende Rechnung führt zu guter Übereinstimmung mit dem Experiment (Abs. 4d).

VII. Die aus dem Draht ausgeschleuderten Metallpartikel sind elektrisch geladen (Abs. 3c).

Diese Arbeit wurde im Radiologischen Institut der Universität Heidelberg auf Anregung und unter der Leitung von Hrn. Prof. Dr. F. Schmidt ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern, Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. P. Lenard und Hrn. Prof. Dr. F. Schmidt spreche ich meinen herzlichsten Dank aus für das rege Interesse und für die wertvolle Unterstützung, die sie dieser Arbeit angedeihen ließen. Auch Hrn. Dr. F. Bandow, Assistent am hiesigen Institut, habe ich Dank für seine stete Hilfe zu sagen.

(Eingegangen 31. Juli 1931)

Die Reibung, Wärmeleitung und Diffusion in Gasmischungen

XX. Die Reibung des Stickoxyds NO und seiner Mischung mit N₂

Von Max Trautz und Ernst Gabriel

(Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut d. Universität
Heidelberg)

1. η -Messungen an NO hat Hr. Vogel¹⁾ mit der Schwingungsmethode, die Herren Klemenc und Remy²⁾ mit Rankine'schem Apparat durchgeführt. Sie fanden, auf unseren (Millikan-) Luftwert³⁾ umgerechnet $\eta_0 = 1788 \cdot 10^{-7}$, während wir aus unseren Messungen mit unserer Sutherlandkonstante auf $\eta_0 = 1780 \cdot 10^{-7}$ kommen.

Wir haben die Messungen an NO neu aufgenommen und für eine Reihe von Temperaturen durchgeführt, einerseits, um mit unseren sonstigen Zahlen vergleichbare Zahlen zu erhalten (gleiche Methode, gleiche Korrekturen), anderseits, um sicher zu sein, daß die ungewöhnlichen chemischen und demgemäß auch elektronischen Eigenschaften des NO seine ganz nahe Analogie zu N₂ und CO, zu O₂ nicht erheblich stören, soweit man bloß die Gasreibung in Betracht zieht. Das hat sich denn auch bewährt, wie die folgenden Messungen zeigen.

Darstellung und Reinigung von Luft⁴⁾ und von N₂⁵⁾ erfolgten wie früher beschrieben. NO ward erhalten, indem eine Lösung von 5 v. H. NaNO₂ in konz. H₂SO₄ auf Hg einwirkte. Reinigung mit konz. H₂SO₄, zuletzt durch Glaswolle.

Die Gemische sind ebenfalls in gewohnter Weise hergestellt⁶⁾, ihre Mischungsverhältnisse sind mit der kleinen Korrektur auf Idealität versehen.

Die Berechnung der η aus den Messungen, ihre Korrekturen und die Ermittlung der Kenngrößen: Sutherlandkonstante, bilogarithmischer T Exponent m , q -Verhältnis, Mittelungskonstante F , Zahlenfaktorverhältnis φ , Kenntemperatur $M \Theta$ geschah, wie bereits a. a. O. beschrieben.⁵⁾

Die Ergebnisse zeigen die folgenden Tabellen.

Tabelle 1

Reibungskonstanten $\eta \cdot 10^7$ für NO. Einzel- und Mittelwerte

<i>T</i>	293,1	323,1	373,1	423,1	473,1	523,1
	1883	2029	2272	2494	2705	—
	1879	2030	2274	2493	2707	—
	1881	2031	2269	2492	2703	2891
	1882	2033	2272	2492	2704	2885
	1882	2033	2271	2492	2703	2888
	1884	2033	—	2489	2699	2879
Mittel:	1882	2032	2272	2492	2704	2885

Die Temperaturkonstanten werden [vgl. w. u. Gl. (1)]:

Tabelle 2

Temperaturkonstanten von NO

<i>T</i>	<i>m</i>	<i>C</i>
293,1	0,79	
323,1	0,77	128
373,1	0,73	129
423,1	0,72	128
473,1	0,64	121
523,1	—	

Mittel: 128

Es ist immerhin von einigem Interesse, daß die Sutherlandkonstante durchaus bei der von O_2 , dem ebenfalls paramagnetischen Gas, und nicht bei der von CO bzw. N_2 liegt.

Man kommt damit zur molaren Kenntemperatur $M\theta = 24,8$, während die von N_2 gleich 22,4, die von O_2 gleich 25,7 ist.

Man kann also, wenn unter n die Hauptquantenzahl (2) verstanden wird, und die früher⁶⁾ mit Erfolg benützten Ansätze verwendet werden, bei NO glatt mit den einfach gemittelten Zahlen auskommen (der Nenner ist die OZ):

Es ist dann

	ber.	MO	gef.
$N_2 = \frac{n(n-1)+1}{7} = 22,3$			22,4
$NO = \frac{n(n-1)+1,5}{7,5} = 24,3$			24,8
$O_2 = \frac{n(n-1)+2}{8} = 26,0$			25,7

Diese Beziehungen sind als solche zur absoluten Temperatur als Vergleichstemperatur von einigem Interesse. Mehr leistet für die Temperaturfunktion die kritische Temperatur.

2. Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von η nach der neuen a. a. O.⁷⁾ beschriebenen Methode machen wir so: Der Grenzwert m_g des bilogarithmischen T -Koeffizienten für

$$(1) \quad \eta = \frac{\eta_k}{T_k} \cdot T^n \text{ ist } m = \frac{d \ln \eta}{d \ln T} = n + T \ln T \frac{dn}{dT},$$

durch die experimentellen Daten bestimmt, wurde durch die Gleichung

$$m_g = \frac{m - (2 - m) \left(\frac{T_k}{T} \right)^{3/2}}{1 - \left(\frac{T_k}{T} \right)^{3/2}}$$

berechnet und im Mittel zu 0,503 gefunden. Als Kennbruch T_k/MN ergab sich 3,00 (M = Molgewicht, N = Atomzahl).

Aus m_g ließen sich η_k = Reibungskoeffizient bei der kritischen Temperatur und die temperaturabhängigen T -Exponenten n berechnen, und damit ergab sich auch die Temperaturfunktion für η von NO.

Tab. 3 zeigt die berechneten η im Temperaturgebiet von 0—3500° absolut; die Übereinstimmung der gemessenen η mit den berechneten liegt durchaus im Bereich der Meßfehler.

Tabelle 3

$T_{\text{abs.}}$	$m_{\text{ber.}}$	$m_{\text{gef.}}$	m_g	$n_{\text{ber.}}$	$n_{\text{gef.}}$	$\eta_{\text{ber.}} \cdot 10^7$	$\eta_{\text{gef.}} \cdot 10^7$
5	—	—	—	0,1767	—	8,9	—
12,5	—	—	—	,6519	—	34,8	—
37,5	—	—	—	,8948	—	172	—
62,5	—	—	—	,9540	—	346	—
112,5	—	—	—	,9914	—	723	—
180,2 = T_k	—	—	—	1,0000	—	1208 = η_k	—
237,5	—	—	—	,9974	—	1569	—
293,1	—	—	—	,9924	—	1881	1882
325	0,793	0,788	0,490	,9891	0,9891	2045	2045
375	,751	,756	,513	,9839	,9838	2284	2283
425	,718	,728	,521	,9787	,9785	2503	2500
475	,691	,691	,502	,9737	,9738	2708	2710
525	,669	,660	,489	,9691	,9687	2898	2892
1075	—	—	—	,9323	—	4491	—
2000	—	—	—	,9007	—	6300	—
3000	—	—	—	,8815	—	7787	—

3. Nach den Ergebnissen der vorigen Seite, an O_2 und N_2 verglichen mit NO, war linearer Verlauf der η in den Mischungsdiagrammen mit N_2 durchaus zu erwarten, und das hat sich auch bewährt.

Tabelle 4
Mischungsisothermen NO- N_2

T	v. H. NO	100	69,48	58,37	26,74	0
	293,1	1882	1833	1827	1778	1747
	373,1	2272	2222	2209	2132	2084

Was für diese beiden Temperaturen galt, das gilt bestimmt auch für höhere Temperaturen. Bei sehr tiefen dagegen wird sich die Sache ändern.

Aus der recht genauen Linearität der Mischungsdiagramme folgt sogleich, wie auch der Umweg über die Berechnung im einzelnen lehrt, daß das Querschnittsverhältnis q NO: N_2 praktisch gleich 1 ist; man kommt im Mittel auf $1,01 = q$. Weiter, daß der Mittelfaktor F ebenfalls gleich 1 ist, und mithin gilt auch $\eta_{12} = \sqrt{\eta_1 \eta_2}$ für Mischungen von NO mit N_2 . Das war alles bei N_2 -CO und N_2 - O_2 und bei N_2 O-CO $_2$ praktisch ebenso. Das Verhältnis der φ NO: N_2 wird 1,09, welches nicht einfach das der Sutherlandfunktionen ist.

Zusammenfassung

1. Zwischen Zimmertemperatur und 250° wurde die Reibungskonstante von reinem NO gemessen, an den wenigen Stellen, wo fremde Messungen vorlagen, hinreichend in Übereinstimmung damit. Der bilogarithmische T -Exponent m fiel in normaler Weise mit steigendem T , während die Sutherlandkonstante $C = 128$ gut konstant war. Die molare Kenn-temperatur ergibt sich zu $M\theta = 24,8$, nahe der von O_2 (25,7) und N_2 (22,4), mit ähnlichen Formeln wie bei diesen berechenbar.

2. Der Grenzwert m_g des bilogarithmischen T -Koeffizienten ergab sich zu 0,503, womit η zwischen 0 und 3500° berechnet wurde; die berechneten η stimmen mit den gemessenen im Bereich der Meßfehler überein.

3. Bei Zimmertemperatur und bei 100° , sowie für drei verschiedene Mischungsverhältnisse wurde η an NO-N₂-Mischungen gemessen. Die η -Isothermen sind linear, so daß das q -Verhältnis NO:N₂ = 1,01, der Mittelfaktor $F = 1$, das φ -Verhältnis 1,09 wird. Alles in allem steht NO sachgemäß auch hier dem O₂ etwas näher als dem N₂.

Literatur

- 1) H. Vogel, Ann. d. Phys. [4] 43. S. 1268. 1914.
- 2) A. Klemenc u. W. Remy, Wien. Monatshefte f. Chem. 44. S. 307. 1923.
- 3) R. A. Millikan, Ann. d. Phys. [4] 41. S. 763. 1913.
- 4) Vgl. z. B. M. Trautz u. A. Melster, Ann. d. Phys. [5] 7. S. 409. 1930.
- 5) Vgl. ebenda S. 410.
- 6) M. Trautz, Ann. d. Phys. [5] 5. S. 919. 1930.
- 7) M. Trautz, Ann. d. Phys. [5] 11. S. 190. 1931.

Heidelberg, Physikalisch-Chemisches Institut d. Universität, 1. Mai 1931.

(Eingegangen 14. August 1931)

Elektronenbeugung an Zinkeinkristallen

Von J. Laß und E. Rupp

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG)

(Mit 3 Figuren)

1. Die Elektronenbeugungsversuche zur Ermittlung des inneren Potentials an Metallen sind teils mit einer Versuchsanordnung durchgeführt worden, die dem Laueverfahren der Röntgenstrahlbeugung entspricht (Davisson und Germer, Farnsworth), teils mit einer Anordnung analog zum Braggverfahren. Das letztgenannte Verfahren hat der eine von uns in der Ausführungsform des festen Winkels häufig angewendet.

In der vorliegenden Untersuchung wird eine neue Apparatur nach dem Braggverfahren beschrieben mit im Vakuum drehbaren Teilen. Elektronenquelle und Präparat sind beweglich, derart, daß stets der Einfallswinkel des Strahls dem Reflexionswinkel gleich bleibt. Die Elektronenquelle dreht sich daher um den Winkel 2α , wenn das Präparat um α gedreht wird.

2. Die bisherigen Ergebnisse über die Abhängigkeit des inneren Potentials der Metalle von der Elektronengeschwindigkeit seien hier kurz zusammengefaßt. Bethe¹⁾, der das umfangreiche Versuchsmaterial von Davisson und Germer an Nickel theoretisch bearbeitet hat, hat auf einen konstanten Mittelwert des inneren Potentials geschlossen. Später haben Davisson und Germer²⁾ Versuche mitgeteilt, die dafür sprechen, daß in bestimmten Geschwindigkeitsgebieten eine Art anomale Dispersion des inneren Potentials auftritt. Ein solches anomales Gebiet scheint um 90 Volt herum zu liegen.

Farnsworth³⁾ hat an Kupfereinkristallen eine Zunahme

1) H. Bethe, Ann. d. Phys. **87**. S. 55. 1928.

2) C. J. Davisson u. L. H. Germer, Proc. Nat. Acad. **14**. S. 317. 1928; Phys. Rev. **33**. S. 292. 1929.

3) Vgl. hierüber E. Rupp, Leipziger Vorträge 1930, S. 6 und Ergebnisse der exakten Naturwissenschaft **9**. S. 108. 1930.

des inneren Potentials E_0 mit der Strahlgeschwindigkeit gefunden, wobei allerdings nicht die Voltgeschwindigkeit V der auftreffenden Elektronen, sondern die theoretisch berechnete Geschwindigkeit $V' = V + E_0$ zugrunde gelegt wurde. Legt man die Geschwindigkeit V der auftreffenden Elektronen zugrunde, so lassen sich aus den Messungen von Farnsworth zwei Mittelwerte des inneren Potentials angeben, nämlich $E_0 = 14$ Volt im Bereich von 39—85 Volt und $E_0 = 23$ Volt im Bereich von 96—206 Volt. Der erstgenannte Mittelwert ist in Übereinstimmung mit Messungen des einen von uns an Kupfereinkristallen.

Bei den Versuchen nach dem Verfahren des festen Winkels konnte in den meisten Fällen ein innerhalb der Meßfehler geschwindigkeitsunabhängiger Mittelwert von E_0 für die verschiedensten Metalle angegeben werden. Allerdings wurden stets auch Maxima gefunden, die sich mit diesem Mittelwert nicht indizieren ließen. Da sich aber nicht feststellen ließ, ob diese Maxima dem Metall selber oder einer Verunreinigung der Metalloberfläche zugehören, war es nicht möglich, mit dieser Versuchsmethode die Frage nach einer anomalen Dispersion von E_0 zu entscheiden.

In der vorliegenden Untersuchung wird mittels der oben erwähnten Apparatur mit kontinuierlich veränderlichem Einfallswinkel die Frage nach der Geschwindigkeitsabhängigkeit von E_0 an Zinkeinkristallen eingehend geprüft. Wie die Zusammenfassung der Meßergebnisse in Tab. 2 und in Fig. 3 zeigt, lassen sich $\frac{4}{5}$ der bei der Beugung an der Basis von Zn gefundenen Maxima unter Zulassung halber Ordnungszahlen erklären durch zwei innerhalb der Meßfehler geschwindigkeitsunabhängige Mittelwerte $E_0 = 15,3$ Volt und $E_0 = 0$.

Die Erscheinung, daß an Metallen Elektroneninterferenzen mit $E_0 = 0$ gleichzeitig mit solchen mit einem endlichen E_0 -Wert auftreten, ist in letzter Zeit wiederholt festgestellt worden. So berichtet Farnsworth¹⁾ über Satelliten mit $E_0 = 0$ an Kupfer- und Silbereinkristallen, ebenso fanden Boas und Rupp²⁾ bei großen Einfallswinkeln und bei Strahlgeschwindig-

1) H. E. Farnsworth, Phys. Rev. **35**. S. 1432 u. **36**. S. 1799. 1930.

2) W. Boas u. E. Rupp, Ann. d. Phys. **7**. S. 983. 1930.

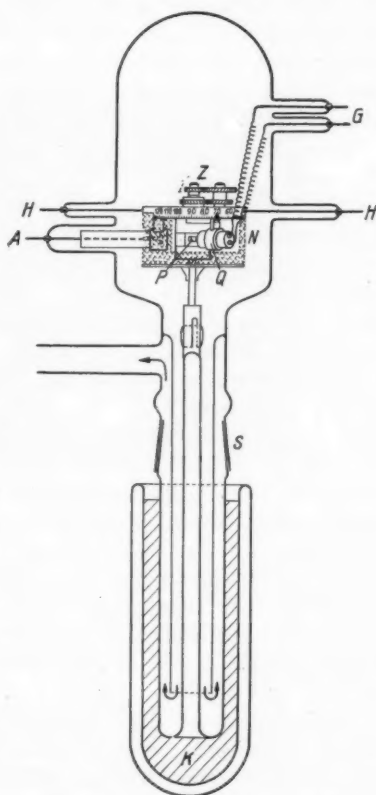
keiten zwischen 100 und 2000 Volt an Wolfram stets Maxima mit $E_0 = 10,5$ Volt und $E_0 = 0$.

Man kennt also jetzt aus den Versuchen dreierlei Gruppen von Interferenzen langsamer Elektronen an Metallen, Interferenzen mit $E_0 = 0$, Interferenzen mit einem geschwindigkeitsunabhängigen endlichen Mittelwert E_0 und Gebiete mit anomaler Dispersion.

3. Beschreibung der Apparatur mit drehbaren Teilen

Die Versuchsanordnung ist so eingerichtet, daß bei Drehung der beweglichen Teile stets der Einfallswinkel des Elektronenstrahls gleich dem Reflexionswinkel ist. Ferner ist das Präparat austauschbar. Eine Skizze der Versuchsröhre gibt Fig. 1. Das Gehäuse der Apparatur ist mittels der Halteindrähte H in die Vakuumröhre eingeschmolzen. Der Auffängerkäfig A ist fest am Gehäuse befestigt. Die Elektronenquelle Q und der Präparatenhalter P sind drehbar. Um die Bedingung

Einfallswinkel = Reflexionswinkel zu erfüllen, ist das Zahnradgetriebe Z vorgesehen, das die Bewegung von P im Verhältnis 1:2 auf die Elektronenquelle Q überträgt. Dreht man also P um den Winkel α , so dreht sich Q um 2α . Der Winkel 2α ist auf einer Skala ablesbar. Ein Netz N



Versuchsröhre mit drehbaren Teilen

Fig. 1

schützt den Elektronenstrahl vor Beeinflussung durch Glasaufladungen.

Die Einstellung des Einfallswinkels geschieht mit Hilfe des vom Präparatenhalter *P* nach unten laufenden Stabes, der am Ende einen Schlitz trägt. Ein breitgequetschtes Glasrohr greift in diesen Schlitz ein. Da das Glasrohr mit dem Schliff *S* festverbunden ist, können durch Drehen des Schliffes Präparat und Elektronenquelle gegeneinander und gegen den Auffänger kontinuierlich bewegt werden. Um einen gefetteten Schliff verwenden zu können, führt der Weg der abzupumpenden Luft durch den Köhlsack im Köhlsgefäß *K*, wie durch Pfeile eingezeichnet ist. Solange bei *K* geköhlt wird, kann daher kein Fettdampf in die Versuchsröhre gelangen.

Das Präparat wird auf einem Halter befestigt, der mittels einer Schwalbenschwanzführung auf das Gestell der Drehachse der Apparatur eingeschoben wird. Man kann also mit der Versuchsröhre beliebige Präparate untersuchen.

Die Apparatur wird vor dem Einschmelzen in die Röhre mit Licht justiert. Durch eine besondere Vorrichtung an den Zahnradern ist der tote Gang beseitigt.

Die Metallteile (Kupfer) können durch Hochfrequenzströme entgast werden. Soll die Apparatur geöffnet werden, so wird durch Aufbrechen eines Glasröhrchens Luft unmittelbar in die Glasglocke der Versuchsröhre einströmen gelassen. Ließe man etwa die Luft durch die Pumpleitung einströmen, so könnte unerwünschter Fettdampf in die Röhre hineingerissen werden.

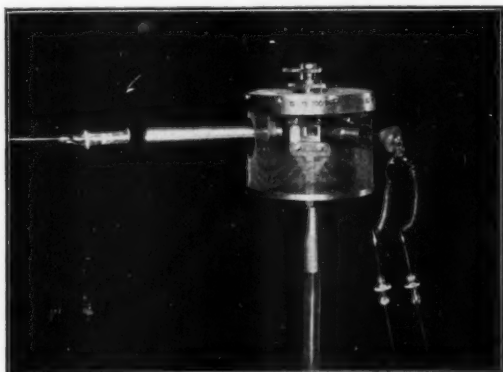
Die Dimensionen der Blenden sind: Blenden vor dem Glühdraht, 1 Blende 0,5, 2 Blenden 0,2 mm Durchmesser; Blende vor dem Auffänger 0,5 mm.

Die Schaltung der Versuchsapparatur ist dieselbe wie früher beschrieben.¹⁾ Das Gehäuse ist geerdet, der Glühdraht mit den Zuführungen *G* liegt auf Spannung. Man stellt einen Winkel 2α ein und mißt die reflektierte Elektronenmenge in Abhängigkeit von der Strahlgeschwindigkeit *V*; darauf ändert man den Winkel 2α und erhält auf diese Weise Kurvenscharen für die verschiedenen Winkel. Natürlich kann man auch die Geschwindigkeit *V* konstant lassen und den Dreh-

1) W. Boas u. E. Rupp, a. a. O.

winkel 2α ändern. Doch haben wir in dieser Untersuchung, abgesehen von gelegentlichen Kontrollen, das erstgenannte Verfahren durchgeführt.

Die Fig. 2 bringt eine photographische Aufnahme der Apparatur. Man erkennt rechts die Elektronenquelle, links den Auffänger. Glühdraht und Faradaykäfig sind herausgenommen.¹⁾



Apparatur mit drehbaren Teilen

Fig. 2

Zur Messung gelangten drei Zinkeinkristalle. Durch Spalten in flüssiger Luft wurden die Basisflächen freigelegt. Darauf wird der Kristall auf dem Halter befestigt. Der Netzebenenabstand der Basis ist nach Röntgenstrahlungsmessungen $c = 4,966 \text{ \AA E}$.

4. Meßergebnisse

Wie erwähnt, haben wir drei verschiedene Zinkkristalle durchgemessen. Alle Kristalle wurden durch Hochfrequenz erhitzt, doch betrug diese Erhitzung nur etwa $200\text{--}400^\circ\text{C}$. Diese Erhitzung scheint genügend, um Gase von der Oberfläche des Kristalls zu entfernen, sie ist jedoch nicht hoch genug, um Gasreste aus dem Innern des Kristalls auszutreiben. Die Gegenspannung betrug 10 und 20 Volt.

1) Die Versuchsröhre wird käuflich hergestellt. Sie wurde auch von W. Dames verwendet (Würzburger Dissert. 1931).

Die Voltlagen der Maxima sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Zink (Basis)

Voltlagen der Maxima							
φ in °	Kristall I						
10	92 st	125 st	145 sch				
12,5	62 st	105 st	127 st				
15	57 st	87 m	103 m	127 st	147 sch		
17,5	97 st	123 m					
20	92 (95) sch	120 (120) sch					
22,5	123 sch	200 sch					
25	65 (60) st	97 (95) st	135 (135) m				
27,5	77 st	96 m	112 st	140 st			
30	77 (75) m	(90 st)	103 st	127 sch	(125 st)	155 (155) m	
35	108 st	137 m	178 m				
40	115 sch	140 m	160 sch				
45	127 sch						
60	—						

φ in °	II			III			
10	—			—			
12,5	—			—			
15	35 st	55 m		35 st	52 st	82 st	105 m
17,5	70 st	100 sch	145 m				
20	42 st	65 m	120 m	45 st	95 m		
22,5	75 st	150 m					
25	90 m	155 m		65 st	80 st	95 st	132 m
27,5	98 st	180 m					
30	75 st	125 m		72 st	90 m	105 m	
35	26 st	95 m	120 st	120 st			
40	30 st	85 m	118 st	115 m			
45	35 st	95 st	130?	92 m			
60	45 st	70 m		—			

An Kristall I wurden die meisten Messungen durchgeführt. In einem Fall wurde auf Kristall I Zink aufgedampft. Die dann erhaltenen Maxima sind in Klammern beigefügt. Der Winkel φ ist der Glanzwinkel (der Einfallswinkel wird stets mit θ bezeichnet). Die Genauigkeit, mit der 2φ eingestellt werden kann, ist etwa $\pm 0,5^\circ$. Da für die Auswertung der Interferenzen der Ausdruck $V \sin^2 \varphi$ in Betracht kommt, sind die Fehler für $\varphi = 10$ und $12,5^\circ$ relativ am größten.

Die Lage der Maxima ist auf ± 3 bis $\pm 5 V$ genau. Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus zwei bis fünf

Messungen. Es ist versucht worden, die relativen Intensitäten durch die Bezeichnung *st* = stark, *m* = mittel und *sch* = schwach zur Orientierung anzugeben.

Vergleicht man die Lage der Maxima für die drei Kristalle untereinander, so sieht man, daß viele Maxima an allen Kristallen auftreten, manchmal verschoben um $\pm 3 V$. Andere Maxima hingegen sind nur an zwei Kristallen vorhanden und fehlen am dritten. So fehlt für $\varphi = 20^\circ V = 42$ bzw. 45 an Kristall I. Nur wenige Maxima wurden lediglich an einem Kristall gefunden, so für $\varphi = 35^\circ V = 108$ nur an Kristall I. Im allgemeinen wurden an den Kristallen II und III bei tieferen Voltlagen als an Kristall I noch Maxima gefunden. Alle diese Verschiedenheiten im Auftreten und in der Intensität der Maxima dürften auf die wechselnde Beschaffenheit der Kristalloberfläche zurückzuführen sein. Zum Teil hängen sie wohl auch mit der Ausbildung von Zwillingslamellen beim Spalten zusammen.

Bei der Auswertung der Meßergebnisse im folgenden Abschnitt sind die Voltangaben zusammengehöriger Maxima zu einem Mittelwert zusammengefaßt, so z. B. für $\varphi = 15^\circ V = 57, 55, 52$ zu $V = 55$.

5. Auswertung der Meßergebnisse

Zur Ausrechnung des inneren Potentials E_0 wird die Gleichung

$$(1) \quad E_0 = \frac{150}{4} \left(\frac{n}{d} \right)^2 - V \sin^2 \varphi$$

zugrunde gelegt. Hierin ist V = Voltlage des Maximums aus Tab. 1, d = Netzebenenabstand in ÅE der Basis von Zn, n = Ordnungszahl unter Zulassung halber Ordnungszahlen, φ = Glanzwinkel.

Unabhängig von der Indizierung der Maxima wird zunächst die Frage gestellt: Ist $V \sin^2 \varphi$ eine spannungsunabhängige Größe? Findet man $V \sin^2 \varphi$ für verschiedene Spannungen und Winkel konstant innerhalb der Meßfehler, so wird das zugehörige E_0 ebenfalls spannungsunabhängig sein, gleichgültig zu was für einem d oder n das Maximum V gehört. Tritt eine anomale Dispersion in E_0 auf, so muß $V \sin^2 \varphi$ einen Gang mit der Strahlgeschwindigkeit haben, der in einem

Tabelle 2

a) Maxima an Zink (Basis $c = 4,966 \text{ \AA E}$) mit $E_0 = 15,26 \pm 1 \text{ V}$.

φ	10°	12,5°	15°	17,5°	35°	25°	27,5° ¹⁾	45°	22,5°	27,5° ²⁾	30°
V	92 st	62 st	35 st	127 st	98 m	95 st	77 st	35 st	150 m	98 st	90 st
$V \sin^2 \varphi$	2,77	2,90	2,35	8,51	8,88	17,1	16,44	17,5	22,0	21,0	22,5
n	3,5	3,5		4			4,5			5	
E_0	15,9	15,7	16,2	15,8	15,5	13,7	14,4	13,3	16,1	17,1	15,6

φ	22,5°	27,5°	30°	35°	27,5°	30°	40°	45°	35°	40°
V	200 sch	140 st	126 m	95 m	180 m	155 m	120 st	94 st	178 m	140 m
$V \sin^2 \varphi$	29,34	29,91	31,50	31,20	38,5	38,7	39,4	48,0	47,0	57,9
n	5,5				6			6,5		7
E_0	16,6	16,1	14,5	14,8	16,3	16,1	15,3	16,3	17,2	16,6

1) Möglich ZnO $n = 3,5$ $E_0 = 0,7$.2) Möglich ZnO $n = 4$ $E_0 = 1,4$.b) Maxima an Zink mit $E_0 = 0$

φ	15°	10°	15°	12,5°	15°	17,5°	15°	17,5°	20°	25°
V	35 st	125 st	55 st	127 st	87 m	70 st	147 sch	145 m	120 m	80 st
$V \sin^2 \varphi$	2,35	3,78	3,68	5,94	5,84	6,33	9,87	13,11	14,04	14,30
n	1	1,5		2			2,5		3	
E_0	-0,83	-0,95	-0,25	+0,14	+0,22	-0,25	-0,35	+0,56	-0,36	-0,6

φ	22,5°	30°	25°	27,5°	30°	35°	27,5°	30°
V	123 sch	75 st	134 m	112 st	126 m	95 m	180 m	155 m
$V \sin^2 \varphi$	18,05	18,76	23,95	23,88	31,50	31,22	38,38	38,7
n	3,5		4		4,5		5	
E_0	+0,63	-0,13	-0,41	+0,44	-0,70	-0,46	-0,36	-0,7

Tabelle 2b (Fortsetzung)

Tabelle 2b (Fortsetzung)

φ V $\sin^2 \varphi$ E_0	35° 137 m 44,9 +0,9	45° 94 st 47,0 -1,0	60° 70 m 52,5 +1,9	40° 160 sch 66 -2	45° 127 sch 63,5 +0,7	$E_0 = +0,07 \pm 0,5$ V
---	------------------------------	------------------------------	-----------------------------	----------------------------	--------------------------------	-------------------------

c) Nicht identifizierte Maxima an Zn

φ V $\sin^2 \varphi$	10° 145 sch 4,37	12,5° 105 st 4,99	20° 44 st 5,15	15° 104 m 6,97	20° 65 m 6,91	17,5° 123 m 11,2	20° 95 m 11,2	22,5° 75 st 11,0	25° 63 st 11,3	30° 30 st 12,4	40° 12,4
φ V $\sin^2 \varphi$	25° 155 m 27,7	30° 105 m 26,4	35° 108 st 35,6	40° 85 m 35,2	60° 45 st 33,8						

Tabelle 3

Nicht identifizierte Maxima an Zn, die vielleicht ZnO ($c = 5,16$ ÅE) zugehören

φ V $\sin^2 \varphi$ E_0	10° 145 1,2	12,5° 105 2	20° 44 0,49	15° 104 1,85	20° 65 1,9	17,5° 123 1,5	20° 95 1,5	22,5° 75 1,7	25° 63 1,4	30° 30 0,3	40° 0,3

 $E_0 = 1,28 \pm 0,5$ V

bestimmten Geschwindigkeitsgebiet kontinuierlich, in einem anderen Gebiet aber sprunghaft verlaufen wird. Es wurden daher zunächst aus Tab. 1 die Werte $V \sin^2 \varphi$ gebildet und alle Werte, die bis etwa $+5$ Proz. auseinanderliegen, zu Gruppen zusammengefaßt. Diese Werte sind in den Tabb. 2a, b, c in der dritten Reihe angegeben.

Aus den Zahlen der Reihe 3 erkennt man, daß für die Interferenzen an Zinkeinkristallen $V \sin^2 \varphi$ in der Tat spannungsunabhängig ist. Ein gleichmäßiger Gang von $V \sin^2 \varphi$ mit der Strahlgeschwindigkeit ist in keinem Fall zu bemerken. Daraus ist zu schließen, daß die E_0 -Werte entweder geschwindigkeitsunabhängig sind, oder daß sie an gewissen Stellen sich sprunghaft ändern. Betont sei, daß dieser Schluß *unabhängig von jeder Indizierung* ist.

Jetzt erst wird versucht, die Werte für $V \sin^2 \varphi$ mit dem Netzebenenabstand d der Zinkbasis in Verbindung zu bringen. Dazu werden für die verschiedenen Ordnungszahlen n Tabellen des rechten Ausdrucks in Gl. (1) berechnet und zugeesehen, ob es E_0 -Werte gibt, die innerhalb der Versuchsfehler spannungsunabhängig sind. Auf diese Weise ist die Indizierung in den Tabb. 2a und b entstanden.

Das Ergebnis der Indizierung ist: Von 56 Maxima lassen sich 41 dem Zinkgitter zuordnen, teils mit dem inneren Potential $E_0 = 15,3 \pm 1$ Volt, teils mit $E_0 = 0$. 23 Maxima führen zu einem Mittelwert $E_0 = 15,3$ Volt unter Zulassung halber Ordnungszahlen, 24 Maxima lassen sich ohne Annahme eines inneren Potentials erklären, davon sind 6 Maxima sowohl mit $E_0 = 0$ wie $15,3$ erklärbar, infolge Zusammenfallens der entsprechenden Werte von $V \sin^2 \varphi$. Die Interferenzen mit $E_0 = 0$ sind also gleich häufig wie die mit $E_0 = 15,3$ Volt.

Die Lage der E_0 -Werte im Diagramm $E_0 - V$ ist in Fig. 3 dargestellt. Die Figur läßt besonders deutlich erkennen, daß E_0 innerhalb der Fehler spannungsunabhängig ist und daß zwei scharf getrennte Werte, eben $15,3$ und 0 , auftreten. Ebenso ist E_0 unabhängig von der Ordnungszahl.

Die Intensitäten der Maxima mit $E_0 = 0$ scheinen etwas hinter denen mit $E_0 = 15,3$ zurückzubleiben. Zwischen den Maxima mit halben Ordnungszahlen und denen mit ganzen scheinen keine merklichen Intensitätsunterschiede zu bestehen.

Bei einer Betrachtung der Fig. 3 fällt auf, daß im Gebiet um 50 Volt herum keine Maxima liegen. Es wäre denkbar, daß hier infolge anomaler Dispersion die Interferenzen fehlen, doch ließ sich durch Versuche bei festgehaltener Spannung und beweglichem Winkel kein Beweismaterial hierfür erbringen.

Die 15 Maxima, die sich nicht der Basis von Zn zuordnen lassen, könnten vielleicht einer anderen Zn-Fläche oder einer Zn-Verbindung zugehören. Aus Röntgenstrahluntersuchungen hat man bei der Reflexion an der Basis keine Anhaltspunkte



Fig. 3

für das Auftreten anderer Flächen. Von Zinkverbindungen ist die Verunreinigung der Oberfläche mit ZnO am wahrscheinlichsten.

Wir haben daher versuchsweise angenommen, daß auf der Zn-Oberfläche ZnO ebenfalls nach der Basis orientiert aufgewachsen sei. Der Netzebenenabstand der Basis des hexagonalen ZnO ist $c = 5,16$ ÅE. Tatsächlich gelingt es, 10 Maxima durch diese Annahme zu erklären, wie aus Tab. 3 zu ersehen ist. Man findet für ZnO $E_0 = 1,3 \pm 0,5$ Volt. Auch einige Maxima der Tab. 2a könnten, wie angemerkt, dem ZnO zugehören. Doch möchten wir diese Indizierung mit allem Vorbehalt wiedergeben.

Erklärungsversuche über das gleichzeitige Auftreten eines endlichen inneren Potentials zusammen mit $E_0 = 0$ sollen zurückgestellt werden, bis zur Fertigstellung zweier weiterer Untersuchungen von Boas und Rupp an Eisen- und Wolfram-Einkristallen. Es sei hier nur noch erwähnt, daß an Fe (110)

für $n = 3$ um 150 Volt herum ein Gebiet anomaler Dispersion hat aufgefunden werden können, so daß durch diese neuen Versuche die eingangs erwähnten dreierlei Gruppen von Interferenzen langsamer Elektronen an Metallen experimentell gesichert zu sein scheinen.¹⁾

Zusammenfassung

Es wird eine Apparatur zur Elektronenbeugung analog zum Braggschen Verfahren beschrieben, bei der bei festgehaltenem Auffänger die Elektronenquelle um den Winkel 2α gedreht wird, wenn man den Präparatenhalter um α dreht. Das Präparat ist auswechselbar. Eine besondere Konstruktion des Schliffes verhindert das Eindringen von Fettdämpfen in die Versuchsröhre (Fig. 1 und 2).

Mit der neuen Röhre werden an der Basis von Zinkeinkristallen Beugungsmessungen durchgeführt. 56 vermessene Maxima lassen sich auf 25 Gruppen zurückführen, innerhalb deren $V \sin^2 \varphi$ eine spannungs- und winkelunabhängige Größe ist. 41 Maxima lassen sich der Basis von Zn zuordnen, davon 23 mit einem inneren Potential $E_0 = 15,3 \pm 1$ Volt und 24 mit $E_0 = 0$ (6 Maxima können sowohl durch 15,3 wie durch 0 erklärt werden). Von den anderen 15 Maxima können 10 der Basis von ZnO zugeordnet werden mit einem inneren Potential $E_0 = 1,3 \pm 0,5$ Volt (Tab. 2 und 3).

Es treten sowohl ganzzahlige wie halbzahlige Ordnungen der Reflexion auf.

Eine Diskussion der bisherigen experimentellen Ergebnisse über das innere Potential der Metalle führt dazu, drei Gruppen von Interferenzen langsamer Elektronen anzunehmen: Interferenzen mit $E_0 = 0$, Interferenzen mit einem geschwindigkeitsunabhängigen endlichen Mittelwert E_0 und Gebiete mit anomaler Dispersion.

1) Maxima mit $E_0 = 0$ treten auch bei Davisson u. Germer auf; sie sind dort jedoch anders gedeutet worden. Man vgl. Fig. 2 in Proc. Nat. Acad. 14. S. 619. 1928, wo sich an den Stellen der Pfeile, die die Lage der Maxima 3. u. 4. Ordnung für $E_0 = 0$ bezeichnen, kleine Nebenmaxima befinden.

Berlin-Reinickendorf, den 30. Juli 1931.

(Eingegangen 8. August 1931)

**Über den Zusammenhang
zwischen den optischen und piezoelektrischen
Eigenschaften der schwingenden Quarzplatten**

Von V. Petržílka

(Mit 14 Figuren)

Versuche über den Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes auf die optischen Eigenschaften einer Quarzplatte wurden bald nach der Entdeckung der Piezoelektrizität in parallelem polarisiertem Lichte von Röntgen¹⁾ und in konvergentem polarisiertem Lichte von Kundt²⁾ und Röntgen³⁾ angestellt. Beide arbeiteten mit Gleichspannung und beobachteten, daß Quarz in einem äußeren elektrischen Felde doppelbrechend wird.

Im Jahre 1922 hat Cady⁴⁾ gezeigt, daß man infolge des reziproken piezoelektrischen Effektes die Quarzplatten in starke ungedämpfte Schwingungen hoher Frequenz versetzen kann, wenn die Frequenz der angelegten Wechselspannung in der Nähe der Eigenfrequenz der elastischen Schwingungen der Quarzplatte liegt. Obzwar es sich schon bei den Versuchen von Röntgen und Kundt um eine durch direkte Einwirkung des elektrischen Feldes oder durch die piezoelektrische Deformation hervorgerufene Änderung des optischen Verhaltens handelt, ist es doch sehr interessant zu untersuchen, ob auch bei den schwingenden Quarzplatten eine ähnliche Änderung der Doppelbrechung auftritt.

In parallelem polarisiertem Lichte hat die schwingenden Quarzplatten Tawil⁵⁾ und zwar einerseits in der Richtung der

1) W. C. Röntgen, Wied. Ann. 18. S. 213. 1883.

2) A. Kundt, Wied. Ann. 18. S. 228. 1883.

3) W. C. Röntgen, Wied. Ann. 18. S. 534. 1883.

4) W. G. Cady, Proc. I. R. E. 10. S. 83. 1922.

5) E. P. Tawil, C. R. 183. S. 1099. 1926.

elektrischen, anderseits in der Richtung der optischen Achse untersucht. In konvergentem polarisiertem Lichte fehlen noch die entsprechenden Beobachtungen, obwohl sie in besonderen Beziehungen zu den Ergebnissen der Kundtschen¹⁾ Arbeit stehen; dieselben zu gewinnen, ist also in erster Reihe der Zweck der vorliegenden Arbeit.

1. Versuche mit parallelem linear polarisiertem Lichte

a) *Beobachtungen von Tawil.* Zuerst habe ich die Versuche von Tawil wiederholt. Dazu benützte ich eine Quarzplatte, die nach der Fig. 1 ausgeschliffen wurde, von den Abmessungen²⁾ $l = 0,57_4$ cm, $t = 1,03_4$ cm, $t' = 1,10$ cm. Der

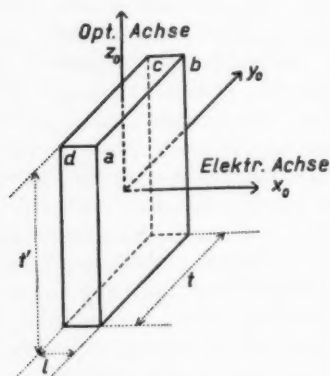


Fig. 1

Lichtstrahl ging in der Richtung der optischen Achse, die Rotationspolarisation wurde, bevor die Quarzplatte in die Schwingungen versetzt wurde, durch eine andere in umgekehrtem Sinne drehende Quarzplatte gleicher Dicke kompensiert. Die Quarzplatte wurde zwischen zwei Messingplatten gelegt, welche parallel zum Kondensator des Schwingungskreises eines kleinen Senders mit Rückkopplung geschaltet wurden und durch die Frequenzänderung des Senders wurde die Quarzplatte in

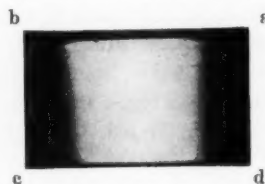
Schwingungen versetzt. Die Figg. 2, 3, 4 und 5, 6, 7 zeigen den auftretenden Effekt und zwar 1. wenn die Belegungen senkrecht zur elektrischen Achse, d. h. zur x_0 -Achse (Figg. 2, 3, 4), 2. parallel zu der elektrischen und optischen, d. h. senkrecht zur y_0 -Achse stehen (Figg. 5, 6, 7); in Figg. 2 und 5 sind die transversalen, in Figg. 3 und 6 die longitudinalen Schwingungen dargestellt.

1) a. a. O.

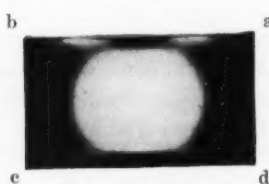
2) Die Quarzplatten hat mir die Firma B. Halle, Berlin geliefert.

Aus diesen Bildern ist ersichtlich, daß die optische Methode von Tawil zur Untersuchung der schwingenden Quarzplatten sehr nützlich ist, wie das auch die nachstehenden Zeilen zeigen sollen.

b) *Mehrwelligkeit von Quarzplatten.* Eine Quarzplatte, die



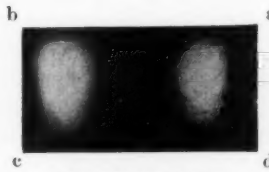
$f_t = 312000$ Hertz
Fig. 2



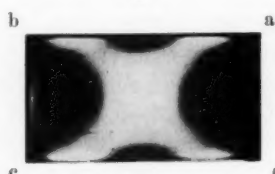
$f_t = 291000$ Hertz
Fig. 5



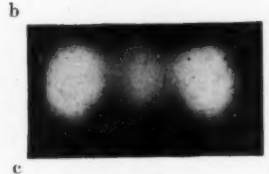
$f_t = 493000$ Hertz
Fig. 3



$f_t = 528000$ Hertz
Fig. 6



$f = 552000$ Hertz
Fig. 4



$f = 536000$ Hertz
Fig. 7

nach der Fig. 1 ausgeschliffen wird, soll nur in drei durch die Hundschen¹⁾ Formeln

$$(1) \quad \begin{cases} f_t = \frac{287 \pm 5}{l_{\text{cm}}} \cdot 10^3 \text{ Hertz}, & f_t = \frac{278,5 \pm 30}{t_{\text{cm}}} \cdot 10^3 \text{ Hertz}, \\ f_{\nu} = \frac{294,5 \pm 30}{l'_{\text{cm}}} \cdot 10^3 \text{ Hertz} \end{cases}$$

1) A. Hund, Proc. I. R. E. 15. S. 725. 1927; A. Meißner, Phys. Ztschr. 28. S. 621. 1927.

bestimmten Frequenzen schwingen. Die Schwingung für die Frequenz f_i erfolgt in Richtung der elektrischen Achse, während die beiden anderen für die Frequenzen f_i, f_o senkrecht dazu verlaufen. Wenn man aber die Quarzplatte in linear polarisiertem Lichte, wie oben angedeutet wurde, untersucht und die Senderfrequenz langsam und stetig z. B. um die Frequenz f_i verändert, so beobachtet man neben der für die Frequenz f_i entstehenden Abbildung noch einige sehr nahe liegenden Frequenzen entsprechende Abbildungen. Die Figg. 4 und 7 zeigen das Bild für eine von diesen Frequenzen, die jede Quarzplatte, welche nach der Fig. 1 geschliffen wird, begleiten. Es gelang mir bei Benutzung höherer Wechselspannungen eine Quarzplatte: $l = 0,574$ cm, $t = t' = 2,5$ cm, $f_i = 499\,000$ Hertz nur in longitudinale Schwingungen 14 verschiedener, sehr nahe liegender Frequenzen (zwischen $f = 484\,000$ Hertz und $f = 536\,000$ Hertz) zu versetzen. Man muß aber sehr vorsichtig sein, damit dabei die Platte nicht springt.

Diese Mehrwelligkeit beobachtete ich auch bei den harmonischen Frequenzen, für welche die Figuren komplizierter als bei der Grundfrequenz sind.

Weiter ist es noch sehr interessant, daß die Quarzplatte nicht mit gleicher Frequenz schwingt, wenn die Belegungen einmal senkrecht zur x_o -Achse, das andere Mal senkrecht zur y_o -Achse stehen. Aus der Hundschen Formel (1) ergibt sich für die Frequenz der longitudinalen Schwingungen der benutzten Quarzplatte ($l = 0,574$ cm, $t = 1,037$ cm, $t' = 1,10$ cm) $f_i = 499\,000 \pm 8\,700$ Hertz, aber man bekommt für die longitudinalen Schwingungen (Figg. 3 und 6) zwei verschiedene Frequenzen $f_i = 493\,000$ Hertz und $f_i = 528\,000$ Hertz, je nachdem die Belegungen senkrecht zur x_o - oder y_o -Achse stehen. Dasselbe tritt auch bei den transversalen Schwingungen auf (Figg. 2 und 5).

In der letzten Zeit hat dieselben Erscheinungen schon Straubel¹⁾ mit der Bestäubungsmethode beobachtet und gezeigt, daß diese unangenehme Eigenschaft durch besonderes Schleifen der Quarzplatte beseitigt werden kann.

1) H. Straubel, Phys. Ztschr. 32. S. 222 u. 379. 1931, Ztschr. f. Hochfrequenztechnik 38. S. 14. 1931.

Benützt man also die nach der Fig. 1 geschliffene Quarzplatte zur Stabilisation der Frequenz, so besteht immer die Gefahr, daß man nicht die richtige Frequenz einstellt. Wenn man aber eine solche Quarzplatte als Oszillator verwendet, z. B. in der Pierceschen Schaltung, wo die Quarzplatte mit einem parallelen, hochohmigen Widerstande zwischen Gitter und Kathode liegt, während im Anodenkreise sich ein Schwingungskreis befindet, da tritt von allen Frequenzen nur eine auf, was für die Benutzung dieser Schaltung sehr wichtig ist.

2. Versuche mit konvergentem linear polarisiertem Lichte

Untersucht man eine nach der Figg. 1 geschliffene Quarzplatte in konvergentem linear polarisiertem Licht in der Richtung der optischen Achse, so bekommt man die bekannten Interferenzringe, über die bei gekreuzten Nicols ein schwarzes Kreuz liegt, wie die Fig. 8 zeigt. Bei den Beobachtungen an schwingenden Quarzplatten müssen wir zwei Sonderfälle unterscheiden:

a) Die Belegungen stehen senkrecht zur elektrischen Achse (x_0 -Achse). In diesem Falle bekam Kundt¹⁾ bei der Anlegung der Gleichspannung eine Deformation der Interferenzringe (Figg. 9 und 10 seiner Arbeit entnommen) je nach der Richtung des elektrischen Feldes. Wenn man Wechselspannung benützt, wo sich die Richtung des elektrischen Feldes perio-

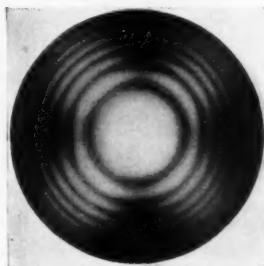


Fig. 8

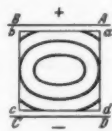


Fig. 9

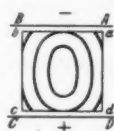


Fig. 10

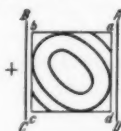


Fig. 11

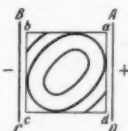


Fig. 12

disch ändert, müssen beide Fälle (Figg. 9 und 10) gleichzeitig auftreten. Und tatsächlich, wenn man die Quarzplatte durch die

1) A. Kundt, a. a. O.

Frequenzänderung des Senders in Schwingungen versetzt, so erscheint allmählich statt der Interferenzringe ein Kreuz, als Kombination beider sich durchschneidenden Lemniscaten (wie die Fig. 13 zeigt) und zwar für alle Frequenzen, die in Figg. 2, 3, 4 dargestellt werden.

b) Die Belegungen stehen parallel zur elektrischen und optischen Achse (senkrecht zur y_0 -Achse). Kundt erhielt für diesen Fall Bilder, die wir in den Figg. 11 und 12 reproduzieren. Die große Achse der deformierten Interferenzringe

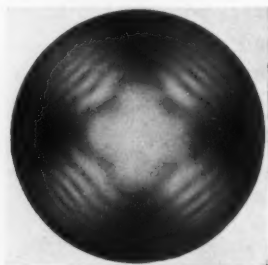


Fig. 13

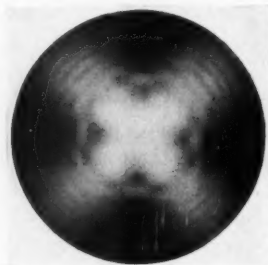


Fig. 14

bildet in diesem Falle mit der Richtung des elektrischen Feldes einen Winkel von $\pm 45^\circ$. Bei der schwingenden Quarzplatte kombinieren sich wieder diese beiden Fälle, wie man aus der Fig. 14 sieht, welche man wieder für alle in den Figg. 5, 6, 7 dargestellten Frequenzen erhält.

Auch bei den harmonischen Frequenzen habe ich nur die in Figg. 13 und 14 dargestellten Bilder beobachtet.

c) *Erklärung der Beobachtungen nach den theoretischen Ergebnissen von Pockels.* Die Beobachtungen von Röntgen¹⁾ und Kundt²⁾, daß die Doppelbrechung des Quarzes im elektrischen Felde eine Änderung erfährt, ließen sich qualitativ durch die Annahme erklären, daß diese Änderungen von den Deformationen erzeugt werden, welche durch den reziproken, piezoelektrischen Effekt verursacht werden. Aber aus ihren Versuchen war nicht zu ersehen, ob die beobachteten Er-

1) W. C. Röntgen, a. a. O. S. 213 u. 534.

2) A. Kundt, a. a. O.

scheinungen tatsächlich nur sekundär durch Deformationen hervorgerufen werden, oder ob man dieselben einer direkten Wirkung des äußeren elektrischen Feldes auf die optischen Eigenschaften des Quarzes zuschreiben muß. Diese Frage hat Pockels¹⁾ quantitativ durch Untersuchungen bei einigen Kristallen (Quarz, Turmalin, Natriumchlorat, Seignettesalz) entschieden, indem er gezeigt hat, daß die optische Wirkung des äußeren elektrischen Feldes bedeutend größer war, als sie hätte sein müssen, wenn sie nur von der im elektrischen Felde auftretenden Deformation des Kristalls allein erzeugt worden wäre; damit erwies er eine direkte Einwirkung des äußeren elektrischen Feldes auf die optischen Eigenschaften des Quarzes. In der letzten Zeit hat aber allerdings Ny Tsi Ze²⁾ gezeigt, daß beim Quarz die optische Änderung, welche durch das äußere elektrische Feld hervorgerufen wird, ungefähr mit der Änderung, welche durch die gleichzeitig auftretende piezoelektrische Deformation verursacht wird, übereinstimmt.

Ob es sich nun um eine direkte oder indirekte Einwirkung des elektrischen Feldes auf die optischen Eigenschaften des Quarzes handelt, so können wir doch, um die beobachteten Erscheinungen qualitativ zu erklären, die rein phänomenologische Darstellung der elektrooptischen Erscheinungen von Pockels³⁾ verwenden, welcher eine lineare Abhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung von der elektrischen Feldstärke annimmt.

Die Darstellung der Gesetze der Lichtausbreitung wird in der Kristalloptik durch Konstruktionsflächen (Neumannsches Ovaloid, Frenelsches Ellipsoid, Indexellipsoid) durchgeführt. Die erste Pockels'sche Annahme⁴⁾ ist die, daß für die Doppelbrechung eines homogenen dielektrisch polarisierten Kristalls die Fresnel-Neumannschen Gesetze gelten; weil Pockels einen solchen Kristall ganz allgemein zweiachsig voraussetzt,

1) F. Pockels, Zusammenfassende Darstellung der Beobachtungsergebnisse in Pockels Lehrbuch der Kristalloptik, Leipzig 1906, S. 492 f.

2) Ny Tsi Ze, C. R. 185. S. 195. 1927. Journ. de phys. [6] 9. S. 30. 1928.

3) F. Pockels, N. Jahrb. f. Mineralogie, Beil. 7. S. 201. 1891.

4) F. Pockels, Ann. d. Phys. [4] 37. S. 151—158. 1899.

so lautet die auf das Hauptachsensystem bezogene Gleichung des Indexellipsoids

$$2) \quad a^2 x^2 + b^2 y^2 + c^2 z^2 = 1,$$

wo a, b, c die Hauptlichtgeschwindigkeiten sind. Führen wir nun ein zweites Koordinatensystem x_0, y_0, z_0 ein, welches das optische Symmetrieachsensystem ist und dessen Richtungskosinus gegen das Hauptachsensystem durch das Schema

	x	y	z
x_0	α_1	β_1	γ_1
y_0	α_2	β_2	γ_2
z_0	α_3	β_3	γ_3

gegeben sind, und transformieren wir die Gleichung (2) auf das Koordinatensystem x_0, y_0, z_0 , so nimmt dieselbe die Form an

$$a_{11} x_0^2 + a_{22} y_0^2 + a_{33} z_0^2 + 2a_{23} y_0 z_0 + 2a_{31} x_0 z_0 + 2a_{12} x_0 y_0 = 1,$$

wo die Hauptlichtgeschwindigkeiten a, b, c mit den Polarisationskonstanten a_{hk} durch die bekannten Formeln zusammenhängen.

Die zweite Pockelsche Annahme¹⁾ besteht darin, daß man die Polarisationskonstanten a_{hk} eines im elektrischen Felde befindlichen Kristalls als lineare Funktionen der Komponenten $\mathcal{E}_{x_0}, \mathcal{E}_{y_0}, \mathcal{E}_{z_0}$ der elektrischen Feldstärke \mathcal{E} voraussetzt:

$$\begin{aligned} a_{11} &= a_0^2 + e_{11} \mathcal{E}_{x_0} + e_{12} \mathcal{E}_{y_0} + e_{13} \mathcal{E}_{z_0} \\ a_{22} &= b_0^2 + e_{21} \mathcal{E}_{x_0} + e_{22} \mathcal{E}_{y_0} + e_{23} \mathcal{E}_{z_0} \\ a_{33} &= c_0^2 + e_{31} \mathcal{E}_{x_0} + e_{32} \mathcal{E}_{y_0} + e_{33} \mathcal{E}_{z_0} \\ a_{23} &= e_{41} \mathcal{E}_{x_0} + e_{42} \mathcal{E}_{y_0} + e_{43} \mathcal{E}_{z_0} \\ a_{31} &= e_{51} \mathcal{E}_{x_0} + e_{52} \mathcal{E}_{y_0} + e_{53} \mathcal{E}_{z_0} \\ a_{12} &= e_{61} \mathcal{E}_{x_0} + e_{62} \mathcal{E}_{y_0} + e_{63} \mathcal{E}_{z_0}, \end{aligned}$$

wo a_0, b_0, c_0 die Hauptlichtgeschwindigkeiten im Koordinatensystem x_0, y_0, z_0 sind und e_{hk} die für den betreffenden Kristall charakteristischen elektrooptischen Konstanten sind. Die Gesamtzahl der elektrooptischen Konstanten reduziert sich für die einzelnen Kristallklassen auf eine geringere; für Quarz ($a_0 = b_0$) gelten die Gleichungen:

1) F. Pockels, Lehrbuch der Kristalloptik, Leipzig 1906, S. 492 f.; N. Jahrb. f. Mineralogie, Beil. 7. S. 201. 1891.

$$(3) \begin{cases} a_{11} = a_0^2 + e_{11} \mathfrak{E}_{x_0}, & a_{22} = a_0^2 - e_{11} \mathfrak{E}_{x_0}, & a_{33} = c_0^2 \\ a_{23} = e_{41} \mathfrak{E}_{x_0}, & a_{31} = -e_{41} \mathfrak{E}_{y_0}, & a_{12} = -e_{11} \mathfrak{E}_{y_0}. \end{cases}$$

Der Zustand eines im elektrischen Felde befindlichen Kristalls ist ganz bestimmt, wenn wir aus diesen Gleichungen die Größen a, b, c und die Drehung des Koordinatensystems x, y, z relativ zu dem System x_0, y_0, z_0 ermitteln.

Für die Kundtschen¹⁾ wie für unsere Versuche kommt nur der Fall in Betracht, daß die elektrische Feldstärke \mathfrak{E} senkrecht zur optischen Achse steht, so daß

$$(4) \quad \mathfrak{E}_{x_0} = \mathfrak{E} \cos \psi, \quad \mathfrak{E}_{y_0} = \mathfrak{E} \sin \psi$$

ist, wenn \mathfrak{E} mit der positiven Richtung der x_0 -Achse den Winkel ψ bildet.

In diesem Falle sind die Lichtgeschwindigkeiten a, b, c nach Pockels²⁾ durch die Gleichungen

$$(5) \quad a^2 = a_0^2 - e_{11} \mathfrak{E}, \quad b^2 = a_0^2 - e_{11} \mathfrak{E}, \quad c = c_0$$

gegeben.

Die Abweichung der z -Achse von der z_0 -Achse ist bei den Beobachtungen in der Richtung der optischen Achse verschwindend klein. Bezeichnet man durch $\varphi = \angle(x, x_0)$ den Winkel, um welchen das Achsensystem x, y, z um die z_0 -Achse relativ zu dem System x_0, y_0, z_0 gedreht wird, so ist nach Pockels

$$(6) \quad \operatorname{tg} 2\varphi = -\operatorname{tg} \psi = -\frac{\mathfrak{E}_{y_0}}{\mathfrak{E}_{x_0}}, \quad \text{also} \quad \varphi = -\frac{1}{2} \psi.$$

Aus den Gleichungen (5) ist ersichtlich, daß der einachsige Quarz im elektrischen Felde zweiachsig wird. Die Lage der Binormalebene des durch das elektrische Feld zweiachsig gewordenen Quarzes ist durch den Winkel φ gegeben. Und da müssen wir wieder zwei Fälle unterscheiden:

Wenn die Belegungen parallel zur optischen und elektrischen Achse (x_0 -Achse) stehen, dann ist $\mathfrak{E}_{x_0} = \mathfrak{E} = |\mathfrak{E}| \sin \omega t$, $\mathfrak{E}_{y_0} = 0$, also nach (6) $\psi = 0$, $\varphi = 0$ in den ersten Halbperioden, $\psi = 180^\circ$, $\varphi = -90^\circ$ in den zweiten Halbperioden;

1) A. Kundt, a. a. O.

2) F. Pockels in der Fußnote 1) a. a. O., S. 215 oder in Pockels: Lehrbuch der Kristalloptik S. 499.

die Binormalebenen müssen also ein rechtwinkliges Kreuz bilden, wie die Fig. 13 zeigt.

Wenn die Belegungen parallel zur optischen und elektrischen Achse (senkrecht zur y_0 -Achse stehen), dann ist $\mathfrak{E}_{x_0} = 0$, $\mathfrak{E}_{y_0} = \mathfrak{E}$, also $\psi = \pm 90^\circ$ und $\varphi = \pm 45^\circ$; die Binormalebenen stehen also senkrecht zu sich selbst und unter 45° gegen die Richtung der elektrischen Feldstärke in Übereinstimmung mit der Fig. 14.

Daß die Schwingungen der Quarzplatte ihre Doppelbrechung beeinflussen müssen, ist auch daraus ersichtlich, daß die piezoelektrischen Kristallplatten, wenn sie in Eigenschwingungen versetzt werden, eine Dispersion der Dielektrizitätskonstante erleiden, wie Errera¹⁾ am Seignettesalz nachgewiesen hat.

Zum Schluß möchte ich noch bemerken, daß ich die Absicht habe dieselben Versuche auch für andere piezoelektrische Substanzen und für Biegungs- und Drillungsschwingungen vorzunehmen.

Zusammenfassung

Auf die Änderungen der optischen Eigenschaften einer schwingenden Quarzplatte hat zuerst Tawil hingewiesen, der die schwingenden Quarzplatten in parallelem linear polarisiertem Licht beobachtete. Diese optische Methode ist sehr geeignet für die Untersuchungen der schwingenden Quarzplatten; als Beispiel dazu dient die Beobachtung der Mehrwelligkeit von Quarzplatten. In der vorliegenden Arbeit wurden die den Tawilschen entsprechenden Beobachtungen in konvergentem linear polarisiertem Lichte angestellt, hauptsächlich deshalb, weil dieselben in besonderen Beziehungen zu den Ergebnissen der Kundtschen Arbeit stehen.

Hrn. Prof. Dr. August Žáček möchte ich an dieser Stelle für die Überlassung der experimentellen Hilfsmittel zu dieser Arbeit und für sein dauerndes Interesse an ihr wärmstens danken.

1) J. Errera, Phys. Ztschr. **32**. S. 369. 1931; C. R. **192**. S. 223. 1931.

II. Phys. Inst. d. Karls-Universität, Prag.

(Eingegangen 12. August 1931)

Über Messungen mit der Kolbendruckwaage

I. Der Einfluß des Druckes auf die Waagenkonstante

Von James A. Beattie und Walter L. Edell

(Mitteilung Nr. 265 aus dem Research Laboratory of Physical Chemistry of the Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., USA.)

(Mit 4 Figuren)

Wegen ihrer einfachen Handhabung ist die Festgewicht-kolbendruckwaage zur Bestimmung von Drucken in ganz allgemeinen Gebrauch gekommen. Die moderne Druckwaage, bei der der Kolben rotiert oder hin und her gedreht wird, ist ein Instrument von großer Präzision, besonders in Verbindung mit einer ausreichenden Methode zur Feststellung des Druckgleichgewichts. Da die Druckwaage ein Sekundärintstrument ist, muß ihre „Konstante“ durch Vergleich mit dem Urmaß, einem offenen Quecksilbermanometer, ermittelt werden. Im allgemeinen wird diese Eichung nur bis zu Drucken von 20—30 Atm. ausgeführt, während man die Druckwaage für Drucke bis zu 1000 Atm. benutzt; daher ist es von großer Bedeutung, den Einfluß des Gesamtdruckes auf die Waagenkonstante zu bestimmen.

Holborn und Schultze¹⁾ benutzten eine Methode, bei der eine Quecksilbersäule zwischen zwei Druckwaagen geschaltet war, zur Untersuchung des Einflusses von Drucken bis zu 100 Atm. auf das Verhältnis der Ablesungen der beiden Waagen. Sie fanden innerhalb ihrer Meßgenauigkeit keinen Effekt. Michels²⁾ stellte bis zu 180 Atm. keine Abweichung fest. Keyes und Dewey³⁾ benutzten eine Anordnung, recht ähnlich derjenigen von Holborn und Schultze, nur tauschten sie fortgesetzt die beiden Druckwaagen am oberen und unteren Ende der Queck-

1) L. Holborn u. H. Schultze, *Ann. d. Phys.* **47**. S. 1092. 1915.

2) A. Michels, *Ann. d. Phys.* **72**. S. 285. 1923; **73**. S. 577. 1924.

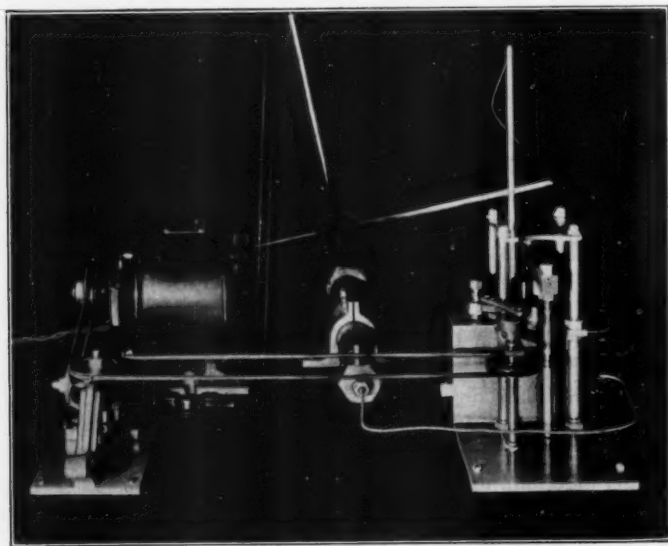
3) F. G. Keyes u. J. Dewey, *Journ. optical Soc. of America* **14**. S. 491. 1927.

silbersäule aus und steigerten so den Druck bis 600 Atm. Sie fanden keine Abweichung in den Ablesungen der Druckwaagen bis ungefähr 400 Atm.; oberhalb dieses Druckes erschien eine schwache Abweichung, die innerhalb der Versuchsgenauigkeit gewesen sein kann.

Bei der folgenden Untersuchung wurden der Drehmechanismus und die Quecksilbersäule verwandt, die schon Keyes und Dewey benutzten, die Kolben und Zylinder waren neu. Das Verfahren, die Vergleiche auszuführen, war wesentlich das von Holborn und Schultze. Unsere Drucke erreichten ungefähr 540 Atm.

1. Apparatur

Eine Photographie der Druckwaage zeigt Fig. 1 und eine isometrische Projektion Fig. 2. Der Zylinder *F*, der den

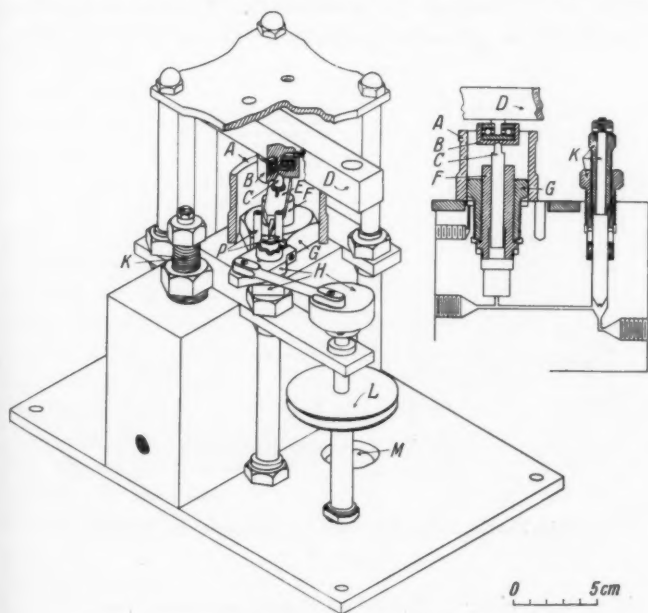


Photographie der Druckwaage

Fig. 1

Kolben *C* trägt, wird in dem Block durch die Mutter *G* gehalten, die den Boden eines Flansches an dem Zylinder gegen eine Aluminiumstoßscheibe preßt. Am Ende des Kolbens liegt

ein Kugellager, das den Querarm *D* der Waagschale trägt, auf die die Gewichte aufgelegt werden. Ohne dieses Kugellager war das Schwingen der Waagschale äußerst störend, das durch das Hin- und Herdrehen des Kolbens verursacht wurde. Die Wirkungsweise des Drehmechanismus erhellt aus Fig. 2. Die Zahl der Hin- und Herschwenkungen ist ungefähr 30 pro Minute,

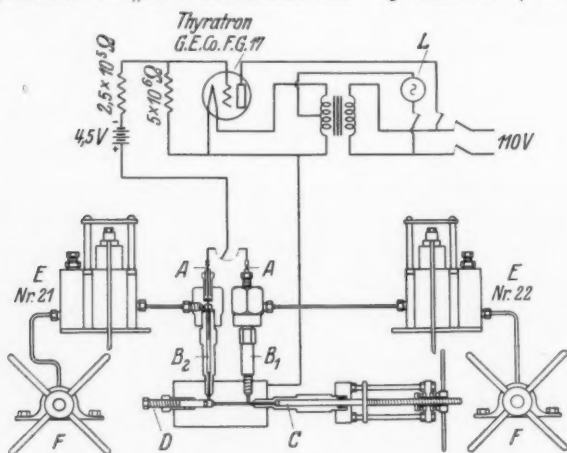


Isometrische Projektion der Druckwaage

Fig. 2

der Schwenkwinkel des Kolbens ungefähr 60° . Am Ende jeder Drehung folgt eine kurze Zeit, während der der Hebelarm *E* mit keinem der beiden Zapfen *P* in Berührung ist; und es fand sich, daß während dieser Zeit der Kolben keinen elektrischen Kontakt mit dem Zylinder hatte, also vollständig von Öl umgeben war. Das Öl, das rings um den Kolben hinausdringt, wird durch eine Ölpumpe ersetzt, deren Anschluß Figg. 3 und 4 zeigen.

Es können Kolben von verschiedener wirksamer Fläche in dem Drehmechanismus benutzt werden, vorausgesetzt, daß die Zylinder die gleichen Außendimensionen haben. Kolben und Zylinder sind sehr genau zylindrisch und so dicht aufeinander gepaßt, daß unter einem Druck von 50 Atm. der Ölausfluß kaum merklich ist, während unter 500 Atm. Druck die Kolben pro Stunde etwa 2 ccm auslassen. Die Kolbenkonstanten, ausgedrückt in „Standardmillimetern“ Quecksilber (bei 0° C,



Die Druckwaagen mit zwischengeschaltetem U-Rohr

Fig. 3

1 Atm. und einer Schwerebeschleunigung von 980,665) pro Gramm Belastung (für Cambridge), wurden bestimmt gegen den Dampfdruck von Kohlendioxyd nach der Methode von Bridgeman¹⁾, den Dampfdruck bei 0° C angenommen zu 26144,7 Standardmillimeter Quecksilber.¹⁾

Zur vorbereitenden Vergleichung der beiden Druckwaagen diente das Quecksilber-U-Rohr in Fig. 3. Zwei dünne Stahlstäbe A von gleicher Länge reichen in zwei Stahlröhren B₁ und B₂ hinein, sind aber elektrisch isoliert von ihnen. Diese Röhren (sie bilden die beiden U-Rohrschenkel) und ein kleiner Quecksilbereinfüller C sind eingeschraubt in einen Stahlblock,

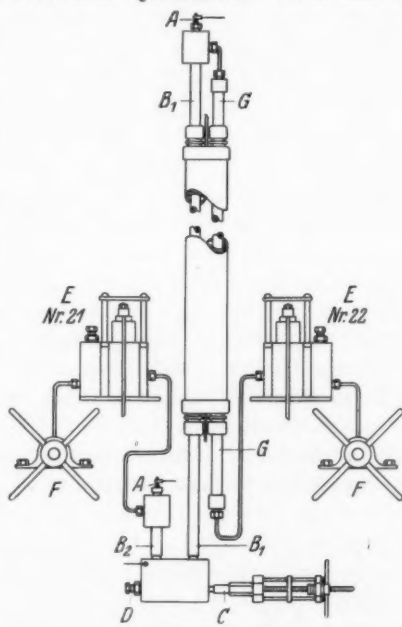
1) O. C. Bridgeman, Journ. Amer. Chem. Soc. 49. S. 1174. 1927.

der noch ein Ventil D enthält zum Abschluß der Schenkel B_1 und B_2 voneinander. Um den U-Block gebrauchsfertig zu machen, wurde er erst evakuiert und dann mit Quecksilber gefüllt, bis einige Millimeter über die Spitze der elektrischen Kontakte. Der Raum über dem Quecksilber wurde mit Öl gefüllt (Vakuumpumpenöl, aus dem die Luft entfernt war) und die beiden Druckwaagen E und die Ölpumpe F angeschlossen (nach Fig. 3). Bei jedem Druck, bei dem ein Vergleich ausgeführt wurde, wurden die Quecksilberniveaus mittels der Einfüllpumpe C so eingestellt, daß gerade Kontakt mit beiden Stäben A hergestellt war.

Fig. 3 zeigt auch das elektrische Verfahren zur Feststellung des Druckgleichgewichts, das eine Modifikation des von Keyes u. Brownlee¹⁾ benutzten darstellt. Im Gitterkreis einer „Thy-

ratron“-Röhre sind in Serie geschaltet: der isolierte Stab A , eine 4,5 Voltbatterie, ein großer Widerstand und der U-Block; parallel dazu liegt ein Widerstand als Gitterableitung. Im Anodenkreis der Röhre liegt eine Lampe L , die anzeigt, ob die Quecksilberoberfläche den Kontaktstab berührt oder nicht. Auf diese Weise ist der Strom durch den Kontakt äußerst schwach und ohne Einfluß auf die Grenzfläche Öl-Quecksilber.

1) F. G. Keyes u. R. B. Brownlee, „The Thermodynamic Properties of Ammonia“, John Wiley & Sons, New York 1916, p. 11.



Die Druckwaagen
mit zwischengeschalteter Quecksilbersäule
Fig. 4

Das Quecksilbermanometer, Fig. 4, ist im wesentlichen ein U-Rohr mit einem langen Schenkel. Das Stahlrohr B_1 ist ungefähr 870 cm lang mit 1 cm Bohrung und 0,5 cm Wandstärke. Am Ende des Rohres B_1 und am Ende des kurzen Schenkels B_2 sind elektrisch isolierte Stahlstäbe A von genau gleicher Länge, die zur Feststellung der Quecksilberoberflächen und zur Erkennung des Druckgleichgewichts dienen, in gleicher Weise wie bei dem U-Rohr. Das Rohr B_1 und die Ölrückflußröhre G sind in ein Kupferrohr eingeschlossen, das von einer Wärmeisolation umgeben und mit Kerosen gefüllt ist. Eine Zirkulation des Kerosens erwies sich als überflüssig, da die Temperaturablesungen an drei längs des Rohres angebrachten Thermometern selten mehr als $0,5^\circ \text{C}$ differierten. Rohr und kurzer Schenkel sind getrennt durch einen Hahn D und an eine kleine Quecksilbereinfüllpumpe C angeschlossen, die zur feinen Einstellung der Quecksilberniveaus dient. Das Rohr wurde evakuiert und mit Quecksilber gefüllt, bis eben unter die Kontaktstellen. Die Räume über den Quecksilberniveaus und das Rückflußrohr wurden mit Öl gefüllt und die Druckwaagen E mit ihren Ölfüllern F angeschlossen nach der Skizze. Während jedes Vergleichs der Druckwaagen wurden die Quecksilberniveaus mittels des Einfüllers C so eingestellt, daß gerade eben Kontakt mit den beiden elektrisch isolierten Stäben hergestellt war. Das Druckgleichgewicht wurde nach dem in Fig. 3 skizzierten Verfahren ermittelt. Während jedes Vergleichs wurde die Strecke zwischen den oberen Enden der isolierten Stäbe A bestimmt mit Hilfe eines geeichten Stahlbandmaßes, das unter gleichmäßiger Spannung gehalten wurde.

2. Gang der Versuche

Anstatt eine Reihe von Ablesungen bei verschiedenen Drucken zu machen, zogen wir vor, sehr sorgfältig das Verhalten der Druckwaagen bei drei verschiedenen Drucken zu beobachten in folgender Reihenfolge: 60, 300, 54,0 300, 60 Atm. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2—4 enthalten; und zwar sind für jeden Druck die in der aufsteigenden Reihe der Messungen enthaltenen Werte in der ersten Zeile aufgeführt, die Werte der absteigenden Reihe in der zweiten Zeile.

Das Gewicht, das man auf die Waagschale (Nr. 21) auflegen (oder entfernen) mußte, um den elektrischen Kontakt in den kurzen Schenkeln E_2 gerade eben zu unterbrechen oder herzustellen, heiße „Empfindlichkeit“. Jeder Eintrag in den Tabellen repräsentiert das Ergebnis einer Ablesungsreihe, erstreckt über eine Zeit von 6—8 Std., während der die genaue Herstellung und Unterbrechung des elektrischen Kontakts viele Male bis zur Grenze der Empfindlichkeit ausgeführt war; der verzeichnete Wert ist das niedrigere Gewicht vermehrt um ein Halb des Empfindlichkeitsgewichts. Während einer einzelnen Ablesungsreihe schwankten die Temperaturen des Manometerrohres und der Waagen um nicht mehr als $0,1^\circ\text{C}$. Abgesehen von einigen vorläufigen Messungen sind sämtliche Ergebnisse in den Tabellen enthalten.

Die beiden Druckwaagen (mit Nr. 21 und 22 bezeichnet) hatten Konstanten von ungefähr 2 mm pro Gramm. Die Waagen wurden zuerst mit dem zwischengeschalteten U-Rohr verglichen (wie in Fig. 3 gezeigt). Bei jedem Druck wurden die Quecksilberniveaus auf Kontakt mit den Stäben eingestellt, so daß keine Korrektur für Unterschiede im Quecksilberstand nötig war. Die Temperaturen der beiden Druckwaagen und die Gewichte auf den Waagschalen bei Druckgleichgewicht wurden notiert.

Sodann wurde der Vergleich mit der (nach Fig. 4) zwischen die Waagen geschalteten Quecksilbersäule ausgeführt. Bei jedem Druck wurden die Quecksilberniveaus auf Kontakt mit den Stabspitzen eingestellt. Wenn die Gleichgewichtsbelastung der beiden Waagschalen und die Empfindlichkeit, wie oben beschrieben, bestimmt waren, wurden die Temperaturen von Quecksilberrohr und Bandmaß an den drei Punkten notiert, die Temperaturen der Druckwaagen abgelesen und die Distanz zwischen den Stabenden A gemessen.

Es ergab sich, daß das Druckgleichgewicht schneller erreicht wurde und die Resultate besser reproduzierbar waren, wenn U-Rohr oder Quecksilbersäule Erschütterungen unterworfen wurden. Alle Ergebnisse mit der Quecksilbersäule sind mit Erschütterung gewonnen. Im allgemeinen konnten die Vergleiche der Druckwaagen bei zwischengeschaltetem U-Rohr

auf ungefähr 1/50000 des Gesamtgewichts reproduziert werden, bei zwischengeschalteter Quecksilbersäule mit etwa der doppelten Fehlergrenze.

Tab. 1 enthält die Daten, die bei den erforderlichen Korrekturen angewandt wurden. Die Messungen an der Quecksilbersäule wurden folgendermaßen reduziert. Für das Bandmaß wurden die Eichkorrektur sowie die Temperaturkorrektur angebracht. Das ergab die Höhen von Quecksilber und Ölsäule, die dann auf Millimeter Quecksilber bei 0°, 1 Atm. und der Standard-Schwerebeschleunigung reduziert wurden. Für die Kompressibilitätskorrektur wurden die angenäherten Drucke im Mittelpunkt der Öl- bzw. der Quecksilbersäule angesetzt.

Die Luftgewichte der Kolben und ihrer Hebelansätze, der Waagschalen mit ihren Querarmen und Kugellagern und die Eisengewichte wurden bestimmt durch Wägung gegen Kupfer-Normale. Bei den Gewichten der Kolben wurde keine Korrektur für den Ölauftrieb angebracht; die Ölniveaus wurden an den Endflächen der Kolben angenommen. Alle Kolbenkonstanten wurden auf 30° C bezogen nach der Formel

$$C_t = C_{30} \cdot [1 + 2,2 \cdot 10^{-5} \cdot (30 - t)],$$

wo C_t bzw. C_{30} die Konstanten in Millimetern pro Gramm Belastung des Kolbens bei t° bzw. 30° sind.

3. Diskussion der Ergebnisse

In Tab. 2 sind die Ergebnisse der Vergleiche der beiden Druckwaagen angegeben bei zwischengeschaltetem U-Rohr. Die beobachteten Belastungen von Kolben Nr. 21 und 22 sind in Spalte 3 und 5 angegeben, Spalte 6 enthält die Gewichte von 22, korrigiert für die Temperaturdifferenz zwischen den Druckwaagen und reduziert auf die Temperatur von 21 mittels der Formel in Tab. 1.

Der günstige Einfluß der Erschütterung auf die Empfindlichkeit und die Übereinstimmung der Ergebnisse ist bemerkenswert. Da das Verhältnis der Belastungen von Nr. 21 und 22 gut konstant ist innerhalb der Versuchsgenauigkeit, ist für die weiteren Berechnungen der Wert 1,00030 für dieses Verhältnis benutzt.

Tabelle 1

Mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient von Stahl (20—25°)	$1,1 \cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$
Dichte von Quecksilber bei 1 Atm.	Landolt-Börnstein Tabellen
Kompressibilität von Quecksilber bei 22°	$[3,94 - 1,1 \cdot 10^{-4} p \text{ (Atm.)}] \cdot 10^{-6} \text{ cm/cm} \cdot \text{Atm.}$
Dichte des Öls bei 1 Atm.	$[0,9055 - 5,3 \cdot 10^{-4} t \text{ (}^{\circ}\text{C)}] \text{ g/cm}$
Kompressibilität des Öls bei 22°	$53 \cdot 10^{-6} \text{ cm/cm} \cdot \text{Atm.}$
Standardschwerebeschleunigung	980,665 cm/sec ²
Schwerebeschleunigung in Cambridge, Mass.	980,397 cm/sec ²
Konstante von Kolben Nr. 22 bei 30°	2,00330 Standardmillimeter Hg/g
Einfluß der Temperatur auf Kolbenkonstante C	$C_t = C_{30} [1 + 2,2 \cdot 10^{-5} (30 - t)]$
Einfluß der Temperatur auf Belastung des Kolbens (W)	$W_t = W_{t_0} [(1 + 2,2 \cdot 10^{-5} (t_0 - t))]$

Tabelle 2

Vergleich der Druckwaagen bei zwischengeschaltetem U-Rohr

Versuchsnummer	Kolben Nr. 21		Kolben Nr. 22		Belastung, korrigiert für Temp.-Differenz (g)	Empfindlichkeit (g)	Quotient d. Belastungen der Nr. 21/22	Bemerkungen
	Temp. (°C)	Belastung (g)	Temp. (°C)	Belastung (g)				
1	27,6	19183,02	4	19178,16	6	7	8	nicht erschüttert
5	21,6	19184,00	5	19178,16	19178,20	0,2	1,00025	erschüttert
2	27,8	109933,2	6	109898,4	19178,24	0,1	1,00030	nicht erschüttert
4	21,9	109930,5	7	109898,4	109898,4	0,5	1,00032	erschüttert
3	26,9	200678,1	8	200617,7	109898,4	0,3	1,00029	erschüttert
				200617,7	200617,7	0,5	1,00030	erschüttert

Tab. 3 bringt die mit der zwischengeschalteten Quecksilbersäule erhaltenen Ergebnisse. Spalte 2 enthält die korrigierten Höhen der Quecksilbersäule, Spalte 4 und 6 die beobachteten Belastungen der Kolben 21 und 22, Spalte 7 die Belastungen von Nr. 22, korrigiert auf die Temperatur von 21. In Spalte 8 sind die Belastungen angegeben, die man auf Kolben 22 legen müßte, wenn er die Temperatur von Nr. 21 hätte (Spalte 3), um der Quecksilbersäule das Gleichgewicht zu halten, unter der Annahme, daß die Konstante von Kolben 22 sich nicht mit dem Druck ändert und den durch Eichung gegen den Dampfdruck von Kohlendioxyd gewonnenen Wert hat: 2,00330 mm Hg pro Gramm Belastung. Die Werte in Spalte 9 sind die Summen der entsprechenden Werte in Spalte 7 und 8. Der Quotient der Belastungen von Nr. 21 und 22 (Spalte 4 dividiert durch Spalte 9) ist in Spalte 11 angegeben.

Wenn die Konstante von Kolben 22 unabhängig vom Druck ist, sollten die Quotienten von Tab. 3 nicht mit dem Druck sich ändern und mit dem Quotienten in Tab. 2 übereinstimmen. Es ist keine Änderung des Quotienten mit dem Druck vorhanden und innerhalb der Versuchsgenauigkeit stimmen die Quotienten mit denen von Tab. 2 überein.

Eine noch empfindlichere Berechnungsmethode der Ergebnisse ist in Tab. 4 angegeben. Die Belastungen von Kolben 22 (Tab. 3, Spalte 7) wurden multipliziert mit dem Quotient 1,00030 aus Tab. 2 (angegeben in Spalte 7 von Tab. 4). Die Differenzen zwischen den Werten in Spalte 4 und 7 ergaben die Nettobelastungen auf Nr. 21, die der Quecksilbersäule das Gleichgewicht halten (Spalte 8). Der Quotient der Werte von Spalte 2 und 9 ergibt die Konstante von Nr. 21 bei der Temperatur und dem Druck, die in Spalte 3 bzw. 1 vermerkt sind. Diese Konstanten wurden zum Vergleich auf 30° umgerechnet. Die Konstanten zeigen keine Abhängigkeit vom Druck, und der Mittelwert, mit Ausschluß von Zeile 9, ist $2,0026 \pm 0,0002$ mm Hg pro Gramm. Das ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert 2,0027 für die Konstante von Kolben 22 und dem in Tab. 2 angegebenen Quotienten 2,0033 · 0,99970.

Tabelle 3
Vergleich der Druckwaagen bei zwischengeschalteter Quecksilbersäule

Versuchsnummer	Druck (Atm.)	Kolben Nr. 21		Kolben Nr. 22				Empfindlichkeit (g)	Quotient der Belastungen Nr. 21/22		
		Korrig. Höhe der Hg-Säule (Standardmillimeter)	Temp. (° C)	Belastung (g)	Temp. (° C)	Belastung (g)	Temp.-Diff. (g)			Hg-Höhe entspricht der Belast. (g)	Äquivalente Gesamtbelast. (g)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
6	62	8118,88	22,4	23237,98	22,2	19178,16	19178,24	4052,08	23230,32	0,5	1,00033
10	62	8120,13	22,0	23237,51	21,9	19178,16	19178,20	4052,66	23230,86	0,5	1,00029
7	301	8120,48	22,0	113984,6	22,0	109897,5	109897,5	4052,84	113950,3	1,0	1,00030
9	301	8121,13	21,9	113981,6	21,7	109897,5	109898,0	4053,15	113951,2	1,0	1,00027
8	541	8121,53	22,0	204733,5	21,8	200617,3	200618,2	4053,36	204671,6	1,0	1,00030

Tabelle 4
Berechnung der Konstante von Kolben Nr. 21 unter Druck

Versuchsnummer	Druck (Atm.)	Kolben Nr. 21			Kolben Nr. 22			Kolben Nr. 21		
		Korrig. Höhe der Hg-Säule (Standardmillimeter)	Temp. (° C)	Be- lastung (g)	Temp. (° C)	Be- lastung (g)	Belastung korrigiert f. Temperatur u. Quotient (g)	Netto- belastung z. Bilanzierung der Hg-Säule	Konstante bei 1° mm Hg/g	Konstante bei 30° mm Hg/g
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6	62	8118,88	22,4	23237,98	22,2	19178,16	19183,99	4053,99	2,00269	2,0024
10	62	8120,13	22,0	23237,51	21,9	19178,16	19183,95	4053,56	2,00321	2,0029
7	301	8120,48	22,0	113984,6	22,0	109897,5	109930,5	4054,1	2,00303	2,0027
9	301	8121,13	21,9	113981,6	21,7	109897,5	109931,0	4050,6	2,00492	2,0046
8	541	8121,53	22,0	204733,5	21,8	200617,3	200678,4	4055,1	2,00279	2,0024

4. Zusammenfassung

Vergleiche der Belastungen zweier Festgewichtdruckwaagen, unter Zwischenschaltung eines Quecksilber-U-Rohres und einer 800 cm hohen Quecksilbersäule, zeigen innerhalb der Versuchsgenauigkeit keine Änderung der Kolbenkonstante mit dem Druck. Der Druckbereich war 60—540 Atm. Die allgemeine Reproduzierbarkeit in der Bestimmung der Gleichgewichtsbelastungen der Kolben war ungefähr 1—2 auf 50000; der mittlere Fehler (unter Ausschluß einer Versuchsreihe) in der Bestimmung der Kolbenkonstante war ungefähr 1 auf 10000.

(Eingegangen 20. Juni 1931)

Ben

beric
eine
unte
mir
der

Refl
für
eine
eins
For
bei
Kur
soll
ver
plöt
wes
des
stra
rech
gem

sun
rech

[5]

**Bemerkungen zu einer Arbeit von H. W. Edwards
über Totalreflexion von Röntgenstrahlen**

Von Heinz Kiessig

Ich habe vor kurzem in dieser Zeitschrift über Versuche berichtet, bei denen unter anderem das Reflexionsvermögen von einem Glas- und einigen Nickelspiegeln für Röntgenstrahlen untersucht wurde.¹⁾ Nach Abschluß meiner Arbeiten wurde mir eine Veröffentlichung von H. W. Edwards²⁾ bekannt, in der er über ähnliche Versuche berichtet.

Edwards mißt, ebenfalls mit der Ionisationsmethode, das Reflexionsvermögen von Spiegeln aus Glas, Silber und Platin für die Wellenlänge 0,69 ÅE. Er findet, daß bei Glas, das eine geringe Absorption für Röntgenstrahlen besitzt, die Übereinstimmung der Messung mit dem nach den Fresnelschen Formeln berechneten Kurvenverlauf unbefriedigend ist, während bei Platin, das eine hohe Absorption aufweist, die gerechnete Kurve mit der gemessenen praktisch zusammenfällt. Bei Glas sollte entsprechend der geringeren Absorption das Reflexionsvermögen in der Nähe der Grenze der Totalreflexion sehr plötzlich abfallen. Die gemessene Reflexionskurve verläuft aber wesentlich flacher als die gerechnete, und Edwards vermutet deshalb einen höheren Absorptionskoeffizienten als der Durchstrahlung entspricht, obwohl auch mit höherer Absorption gerechnete Kurven keine befriedigende Übereinstimmung mit der gemessenen Kurve geben.

Dieses Ergebnis steht im Widerspruch mit meinen Messungen, die ergaben, daß am besten die Glaskurve einer gerechneten Reflexionskurve sich anschmiegt, während in den

1) H. Kiessig, Ann. d. Phys. [5] 10. S. 715. 1931 u. Ann. d. Phys.

[5] 10. S. 769. 1931.

2) H. W. Edwards, Phys. Rev. 37. S. 339. 1931.

anderen Fällen, insbesondere bei hoher Absorption, größere Abweichungen gefunden wurden.

Es scheint mir nützlich zu sein, auf einen Punkt hinzuweisen, der vielleicht diesen Unterschied erklären kann. Edwards verwendet *kontinuierliche* Röntgenstrahlung und stellt sich durch Kristallreflexion die gewünschte Wellenlänge ein. Es besteht nun ein prinzipieller Unterschied gegenüber Verwendung von Linienstrahlung. Bei einer Linie bestimmen die Spaltweiten die Linienbreite, und die Winkeldivergenz ist gegeben durch die Güte des Kristalls. Bei Verwendung kontinuierlicher Strahlung ist die Winkeldivergenz gegeben durch die Weite und Anordnung der Spalte.

Die von Edwards gegebene Beschreibung seiner Apparatur läßt die Winkeldivergenz der für seine Untersuchungen verwendeten Röntgenstrahlung angenähert abschätzen. Es fehlt zwar die direkte Angabe über die Weite des einen von drei Spalten; da dieser aber sehr eng (etwa 0,04 mm) gegenüber den anderen (0,4 mm) sein muß, damit bei den kleinsten vorkommenden Winkeln die ganze Breite des Strahlenbündels von dem Spiegel von 4,5 cm Länge reflektiert werden kann, so ergibt sich $\Delta\varphi = 0,4 \cdot 10^{-3}$.

Mit dieser Winkeldivergenz kann natürlich keine Kurve erhalten werden, wie sie der theoretischen Reflexionskurve für Glas entspricht, da der Grenzwinkel für Glas $1,53 \cdot 10^{-3}$ beträgt und da das Reflexionsvermögen innerhalb eines Winkels von $0,2 \cdot 10^{-3}$ von 95 Proz. auf 15 Proz. fällt. Die von Edwards gemessene Reflexionskurve ist nun ganz die Kurve, die bei einer Winkeldivergenz von etwa $0,4 \cdot 10^{-3}$ zu erwarten ist, wenn der Glasspiegel die Theorie erfüllt.¹⁾

Die Verflachung der Kurven sollte natürlich dann ebenso bei Silber und Platin vorhanden sein. Wenn man die für Platin erhaltene Reflexionskurve entsprechend korrigiert, so kommt man auf eine, die innerhalb des Grenzwinkels über, außerhalb unter der gerechneten liegt. Das ist nun ganz der Verlauf, wie ich ihn bei starker Absorption erhalten habe. Die Silberkurve nimmt eine Mittelstellung zwischen Glas und Platin

1) Bei meinen Messungen war $\Delta\varphi = 0,15 \cdot 10^{-3}$ und der Grenzwinkel für Glas $\varphi_0 = 4,05 \cdot 10^{-3}$ für die Wellenlänge 1,537 ÅE.

ein. Die gute Übereinstimmung der gemessenen und der gerechneten Kurve im Falle des Platin bei Edwards ist offenbar rein zufällig.

Ich glaube also, daß, wenn man die genannte Fehlerquelle berücksichtigt, die Ergebnisse von Edwards gerade in wesentlichen Punkten mit meinen gut übereinstimmen.

Noch ein weiterer Punkt scheint mir im Vergleich mit meinen Ergebnissen beachtenswert. Edwards gibt an, daß seine Silberschicht zu dünn sei, um den vollen Grenzwinkel zu liefern. Er schließt dies daraus, daß der theoretische Wert nicht erreicht wird.

Die von Edwards gemachte Angabe, daß die Silberschicht senkrecht auffallendes sichtbares Licht auf 5 Proz. schwächt, läßt leider keine ungefähre Ermittlung der Schichtdicke zu, da die nötigen Daten nicht vorliegen. Es läßt sich auch nicht die Dicke der Silberschicht angeben, die mindestens nötig ist, damit man eine normale Reflexionskurve erhält.

Meine Untersuchungen an dünnen Nickelschichten haben nun aber zu dem Ergebnis geführt, daß bei abnehmender Dicke der Schichten die Reflexionskurven sich nicht einfach nach kleineren Winkeln verschieben, sondern daß die ganze Form der Kurven sich ändert. Die von Edwards erhaltene Reflexionskurve deutet aber nicht auf derartiges hin, denn die vorhandene Verflachung gegenüber der theoretischen Kurve läßt sich ganz durch die zu große Winkeldivergenz der Röntgenstrahlen erklären. Hieraus ist zu schließen, daß die Schichtdicke bei Edwards ausreichend war, und ich möchte vermuten, daß auch für dickere auf dieselbe Weise hergestellte Silberschichten kein größerer Grenzwinkel gefunden wird.

Es liegt nun nahe, Edwards Ergebnis so zu deuten, daß seine Silberschicht, ebenso wie die von mir verwendeten Nickelschichten, eine etwas geringere Dichte besitzt. Um wieviel die Dichte geringer anzunehmen ist, läßt sich aus dem gefundenen Brechungsindex, $\delta = 4,65 \cdot 10^{-6}$, im Vergleich mit dem theoretischen Wert ermitteln.

Die Dispersionsformel für Röntgenstrahlen liefert für Silber und $\lambda = 0,69 \text{ \AA}$ den Wert $\delta = 5,70 \cdot 10^{-6}$. Bei dem experimentellen Wert ist noch die Fehlergrenze zu berücksichtigen. Edwards gibt für die Bestimmung der absoluten Winkel

einen möglichen Fehler von ungefähr 3 Proz. an; das bedeutet, daß der δ -Wert nur auf ungefähr ± 6 Proz. genau ist. Man bekommt hiernach Übereinstimmung mit der Theorie, wenn man die Dichte der aufgestäubten Silberschicht um 13 bis 23 Proz. geringer annimmt. Ich habe für meine Nickel-schichten eine um 10—15 Proz. geringere Dichte gefunden.

Es bemerken zwar Hagen und Rubens¹⁾, daß sie für kathodenzerstäubte und chemisch niedergeschlagene Silberschichten normale Dichte finden, sie geben jedoch nicht an, mit welcher Genauigkeit sie diese Aussagen machen können, so daß die bei Edwards vermutete geringere Dichte der Silberschicht damit nicht widerlegt ist.

1) E. Hagen u. H. Rubens, Verhdl. der Deutsch. Phys. Ges. 4. S. 55. 1902.

Berlin-Charlottenburg, Juli 1931.

(Eingegangen 12. August 1931)

*Berichtigung eines Druckfehlers in der Mitteilung:
Die Ionisierung der Edelgase durch Röntgenstrahlen
Von Otto Gaertner*

In der genannten Arbeit¹⁾ ist in der dritten Zeile auf S. 825 statt „Neon $43,2 \pm 8$ “ zu setzen „Neon $43,2 \pm 3$ “.

1) O. Gaertner, Ann. d. Phys. [5] 10. S. 825. 1931.

(Eingegangen 15. Oktober 1931)

1810.

be-
ist.
rie,
13
kel-
.
für
per-
an,
ien,
der

. 4.

tatt